

Charakterisierung von Kupfer/Nickel-Katalysatoren

vorgelegt von
Hans-Peter Urbach

München 1979

1980

Charakterisierung von Kupfer/Nickel-Katalysatoren

**Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians Universität München**



**vorgelegt von
Hans-Peter Urbach**

München 1979



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. H. Knözinger
 2. Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 21.2.1980

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1976 bis Dezember 1979 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München angefertigt.

Zu großem Dank bin ich Herrn Professor Dr. H. Knözinger verpflichtet, der mir dieses Dissertationsthema zur Verfügung stellte und mich bei der Anfertigung mit wertvollen Anregungen unterstützte.

Herrn Dr. R. Brüggemann danke ich für die Unterstützung bei der Berechnung von Bandenpositionen.

Ebenso gilt mein Dank Herrn J. Abart, der mir den Suszeptibilitätsmeßplatz zur Verfügung stellte und mich in die Meßtechnik einführte.

Inhaltsverzeichnis

1.	<u>Einleitung</u>	1
2.	<u>Darstellung und Vorbehandlung der Katalysatoren</u>	
2.1.	Darstellung der Katalysatoren	3
2.2.	Methoden der Katalysatorvorbehandlung	4
2.3.	Bezugsquellennachweis von Chemikalien und Gasen	4
3.	<u>Gravimetrische Messungen</u>	
3.1.	Beschreibung der Apparatur	6
3.2.	Meßmethode	7
3.3.	Fehlerbetrachtung	8
3.4.	BET-Theorie	9
3.5.	Berechnung der Oberfläche der Katalysatoren	10
3.6.	CO-Adsorptionsisothermen	11
4.	<u>Messung der magnetischen Suszeptibilitäten</u>	
4.1.	Beschreibung der Apparatur	17
4.2.	Meßmethode	17
4.3.	Fehlerbetrachtung	19
4.4.	Theorie	19
4.5.	Berechnung der magnetischen Daten der un- behandelten Katalysatoren	21
5.	<u>Diffuse Reflexionsspektroskopie</u>	
5.1.	Einleitung	24
5.2.	Experimenteller Teil	24
5.3.	Ergebnisse und Auswertung	25
5.3.1.	Ligandenfeldspektren des Nickelaluminats	26
5.3.2.	Ligandenfeldspektren des Kupferaluminats	30
5.3.3.	Ligandenfeldspektren der Mischkatalysatoren	33
6.	<u>IR-Spektroskopie</u>	
6.1.	Einleitung	35
6.2.	Beschreibung der Apparatur	36
6.3.	Meßmethode	37

II

6.4.	<u>Trägermaterial</u>	
6.4.1.	Hydroxylbereich	
6.4.1.1.	Untergrundspektren	38
6.4.1.2.	CO-Adsorptionsspektren	40
6.4.1.3.	NO-Adsorptionsspektren	40
6.4.2.	Bereich zwischen 2500 und 2000 cm^{-1}	
6.4.2.1.	CO-Adsorption	41
6.4.3.	Bereich zwischen 2000 und 1000 cm^{-1}	
6.4.3.1.	CO-Adsorptionsspektren	41
6.4.3.2.	NO-Adsorptionsspektren	44
6.4.3.3.	NO/CO-Reaktion	47
6.4.4.	Diskussion der Ergebnisse	
6.4.4.1.	CO-Adsorption	49
6.4.4.2.	NO-Adsorption	53
6.5.	<u>Kupferaluminat</u>	
6.5.1.	Ox-Zustand	
6.5.1.1.	Allgemeiner Teil	56
6.5.1.2.	CO-Spektrenbeschreibung	57
6.5.1.3.	Diskussion der CO-Spektren	59
6.5.1.4.	NO-Adsorption	62
6.5.2.	Red 1-Zustand	
6.5.2.1.	Allgemeiner Teil	65
6.5.2.2.	CO-Spektrenbeschreibung	65
6.5.2.3.	Diskussion der CO-Spektren	68
6.5.2.4.	NO-Adsorption	69
6.5.3.	Reduktion in CO	
6.5.3.1.	Allgemeiner Teil	72
6.5.3.2.	Beschreibung der Versuchsdurchführung und der CO-Adsorptionsspektren	72
6.5.3.3.	Diskussion der Ergebnisse	79
6.5.4.	Red 2-Zustand	

III

6.5.4.1.	Allgemeiner Teil	80
6.5.4.2.	CO-Spektrenbeschreibung	81
6.5.4.3.	Diskussion der CO-Spektren	83
6.5.4.4.	NO-Adsorption	84
6.5.5.	Reoxidation	
6.5.5.1.	Allgemeiner Teil	86
6.5.5.2.	CO-Spektrenbeschreibung	87
6.5.5.3.	Diskussion der CO-Spektren	91
6.6.	<u>Nickelaluminat</u>	
6.6.1.	Ox- und Red 1-Zustand	
6.6.1.1.	Allgemeiner Teil	93
6.6.1.2.	CO-Spektrenbeschreibung und Diskussion	93
6.6.1.3.	NO-Adsorption an Probe im Ox-Zustand	97
6.6.1.4.	NO-Adsorption an Probe im Red 1-Zustand	100
6.6.2.	Red 2-Zustand	
6.6.2.1.	Allgemeiner Teil	102
6.6.2.2.	CO-Spektrenbeschreibung und Diskussion	103
6.6.2.3.	NO-Adsorption	104
6.7.	<u>Mischkatalysatoren</u>	
6.7.1.	Ox-Zustand	
6.7.1.1.	CO-Spektrenbeschreibung	106
6.7.1.2.	Diskussion der CO-Spektren	109
6.7.1.3.	NO-Adsorption	110
6.7.2.	Red 1-Zustand	
6.7.2.1.	CO-Spektrenbeschreibung	113
6.7.2.2.	Diskussion der CO-Spektren	116
6.7.2.3.	NO-Adsorption	117
6.7.3.	Reduktion in CO	
6.7.3.1.	CO-Spektrenbeschreibung	120
6.7.3.2.	Diskussion der CO-Spektren	126
6.7.4.	Red 2-Zustand	
6.7.4.1.	CO-Spektrenbeschreibung	127
6.7.4.2.	Diskussion der CO-Spektren	130

IV

6.7.4.3.	NO-Adsorption	133
6.7.5.	Reoxidation	
6.7.5.1.	CO-Spektrenbeschreibung	135
6.7.5.2.	Diskussion der CO-Spektren	140
7.	<u>NO/CO-Umsatzversuche</u>	
7.1.	CO-Vorbelegung	142
7.2.	NO-Vorbelegung	153
7.3.	NO/CO-Gemische	
7.3.1.	Äquimolares NO/CO-Gemisch	158
7.3.2.	NO/CO im Verhältnis 2:1	163
7.3.3.	CO/NO im Verhältnis 2:1	166
7.4.	Umsatzversuche am Katalysator im Ox- und Red 1-Zustand	170
7.5.	Reaktionsmechanismus	175
8.	<u>Zusammenfassung</u>	178
9.	Anhang	182
10.	<u>Literaturverzeichnis</u>	184

1. Einleitung

Seit gut 10 Jahren wird die Forderung zur Beseitigung von anfallenden Giftgasen aus Industrie und Privatbereich mit Nachdruck vorgetragen. Bezüglich der katalytischen Umsetzung von Kohlenmonoxid und Stickoxiden in umweltfreundliche Produkte sind in diesem Zeitraum große Anstrengungen unternommen worden (1-8). Der Einsatz von Edelmetallkatalysatoren (Pt, Ir, Rh, Pd) sollte nicht nur aus ökonomischen Gründen, sondern auch wegen zu geringer Selektivität und Empfindlichkeit gegenüber Kontaktgiften (H_2S , SO_2) umgangen werden. Es stellte sich heraus, daß von Al_2O_3 geträgertem Kupfer bzw. Kupferoxid die CO-Oxidation und NO-Reduktion katalysiert werden (7,9-12). Um die bei den Reaktionen ablaufenden Prozesse verstehen zu können, befaßte man sich eingehend mit der Charakterisierung der Katalysatoroberfläche. Dazu wurden verschiedene Untersuchungstechniken wie Chemisorption (13), EXAFS (14), X-ray edge shifts (14,15), Röntgenbeugung (14,16), ESR (14-18), XPS (14,19), optische Spektroskopie (14,18), SIMS (20) und ISS (21) eingesetzt. Aufgrund dieser Untersuchungen können derartige Systeme folgendermaßen beschrieben werden:

- a) "Oberflächenspinelle" im Sinne von LoJacono und Schiavello (22) werden bei Kalzinierungstemperaturen ab 770K gebildet, wenn eine geringe Metallbeladung auf einer mittelgroßen Oberfläche oder eine mittlere Metallbeladung auf einer großen Oberfläche vorliegt.
- b) Geringe Kalzinierungstemperaturen (= 870K) führen bei Proben mit höherer Metallbeladung (= 4% pro $100\text{ m}^2/\text{g}$) zu geträgertem CuO .
- c) Volumenspinell bildet sich bei Kalzinierungstemperaturen um 1170 K aus.

Diese Kenntnisse werden bei der Darstellung der in dieser Arbeit eingesetzten Katalysatoren berücksichtigt. Die Charakterisierung dieser Katalysatoren erfolgt hinsichtlich Struktur, Zusammensetzung, Redoxzustand, Kationen-

verteilung und Koordination vorwiegend mit spektroskopischen Methoden (IR, UV, VIS). In geringerem Umfang liefern auch magnetische Suszeptibilitätsmessungen Aussagen über Kationenverteilung und Koordination. Katalysatoroberflächengrößen und temperaturabhängige CO-Adsorptionskapazitäten werden auf gravimetrischem Wege ermittelt. Darüberhinaus soll ein Beitrag zum Verständnis der Wirkungsweise von NiO als Promotor im Kupferkatalysator geleistet werden. Es bestehen berechtigte Hoffnungen, daß der Zusatz geringer Mengen des Promotors die Aktivität und Selektivität der Kupferkatalysatoren in gewünschter Weise verändern (23).

Die im Hinblick auf diese Zielsetzungen ausgewählten Experimente wurden unter Idealbedingungen (keine Kontaktgifte, vergleichsweise niedrige Drucke) durchgeführt, um eventuell detaillierte Einblicke in die Elementarschritte der katalytischen NO/CO-Reaktion zu gewinnen.

2. Darstellung und Vorbehandlung der Katalysatoren

2.1. Darstellung der Katalysatoren

Die in dieser Arbeit eingesetzten Katalysatoren werden durch Imprägnieren von γ - Al_2O_3 mit Kupfer (II)- und/oder Nickel (II)-Nitrat hergestellt. Dazu wird bei 1070 K getempertes γ - Al_2O_3 in destilliertem Wasser suspendiert und das (die) entsprechende(n) Nitrat(e) zugesetzt. Anschließend wird unter ständigem Rühren bei 380 K im Wasserstrahlvakuum eingedampft. Das Trocknen der Masse erfolgt in einem Röhrenofen an Luft bei 380 K während 24 Stunden. Das Aufheizen bis zur Kalzinierungstemperatur geschieht unterhalb 473 K wegen der Zersetzung der Nitrate langsam. Die Kalzinierungstemperatur wird innerhalb von 30 Stunden erreicht. Kalziniert wird 15 Stunden bei 1070 K an Luft.

Der folgenden Tabelle (2.1.) sind die Bezeichnungen der Katalysatoren und deren CuO- und/oder NiO-Anteile in Gew.-% zu entnehmen. Die quantitativen Daten sind auf elektrolytischen (Cu) und gravimetrischen (Ni) Weg bestimmt worden. Röntgenbeugungsuntersuchungen weisen die Spinellphase eindeutig nach und die Anwesenheit von CuO

Tabelle 2.1: Bezeichnung der Proben und ihr CuO- bez. NiO-Gehalt

Bezeichnung der Katalysatoren	Gew.-%	
	CuO	NiO
10CuAl	10,28	%
10NiAl	%	8,96
1Ni10CuAl	9,84	0,97
3Ni10CuAl	10,23	2,84
5Ni10CuAl	9,73	4,65

und NiO kann im Rahmen der Meßgenauigkeit ausgeschlossen werden (24).

2.2. Methoden der Katalysatorvorbehandlung

Bevor die Katalysatoren zum Einsatz kommen, werden sie in einen von drei definierten Zustände gebracht. Die dazu notwendigen Probenvorbehandlungen werden folgendermaßen durchgeführt:

Ox-Zustand: Die im Vakuumssystem befindliche Luft wird durch 100 Torr O_2 bei Zimmertemperatur ausgetauscht. Der Katalysator wird im Sauerstoff auf 953 K aufgeheizt. Bei dieser Temperatur tauscht man den Sauerstoff einmal gegen neuen aus. Die Sauerstoffbehandlung dauert 13 - 14 Stunden. Danach wird bis zu einem Druck von 10^{-3} Torr abgepumpt. Nach dieser Vorbehandlung befindet sich der Katalysator im sogenannten oxidierten Zustand (Ox-Zustand).

Red 1-Zustand: Dieser Zustand der Probe erreicht man durch 13-14stündiges Ausheizen bei einem Druck von 10^{-3} Torr und einer Temperatur von 953 K. Nach dieser Vakuumreduktion befindet sich die Probe im reduzierten Zustand 1 (Red 1-Zustand).

Red 2-Zustand: "Vollständige" Reduktion der Probe erreicht man durch thermisches Behandeln in 100 Torr H_2 bei 953 K. Bei dieser Temperatur tauscht man den Wasserstoff einmal gegen neuen aus. Die Dauer der Wasserstoffreduktion beträgt 13 - 14 Stunden. Danach wird abgepumpt (10^{-3} Torr). Der Katalysator befindet sich nun im reduzierten Zustand 2 (Red 2-Zustand).

2.3. Bezugsquellennachweis von Chemikalien und Gasen

γ - Al_2O_3 (Catapal)	Südchemie
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$ (p.A.)	Merck
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ (p.A.)	Merck

Stickstoff (5,5)

Sauerstoff (4,5)

Wasserstoff (5,5)

Kohlenmonoxid (4,7)

Stickoxid (99,0%)

^{13}CO (90 atom % ^{13}C)

^{15}NO (99 atom % ^{15}N)

Linde

Linde

Linde

Linde

J.T. Baker

Sharp und Dohme)

Stohler Isotope

Chemicals

3. Gravimetrische Messungen

3.1. Beschreibung der Apparatur

Mit der in diesem Kapitel beschriebenen Apparatur wird die BET-Oberfläche der Katalysatoren in verschiedenen Redox-Zuständen bestimmt. Ferner werden die CO-Adsorptionsisothermen an den Proben 10CuAl und $1\text{Ni}10\text{CuAl}$ in Abhängigkeit der Temperatur und des Redox-Zustandes bestimmt. Wie in der Literatur beschrieben (25,26) eignen sich zur Durchführung dieser Versuche mehrere Methoden. Das angewandte gravimetrische Verfahren weist gegenüber dem volumetrischen folgende Vorteile auf:

- A) Eine Fehlerfortpflanzung wird durch die voneinander unabhängig bestimmten Meßgrößen Druck und Sorptionsmenge weitgehend ausgeschaltet.
- B) Die Sorptionsmenge wird unabhängig vom Apparatvolumen bestimmt; somit entfallen jegliche Volumenkorrekturen
- C) Wahlweise kann die Adsorption im dynamischen oder statischen Meßverfahren untersucht werden.
- D) Die laufende Messung kann zu jeder Zeit durch Gewichtsbestimmung kontrolliert werden.

Das Kernstück der Apparatur (ausführliche Beschreibung und Darstellung s. Lit. 27,28) ist eine von der Firma Satorius hergestellte elektronische Balken-Mikrowaage (Typ 4102) nach Gast (29). Diese Waage ist schwingungsfrei an die Wand montiert. An den Enden des Waagebalkens, der durch ein Edelstahlgehäuse geschützt ist, hängen an etwa 25 bzw. 40 cm langen Quarzfäden die Waageschälchen aus Quarz. Das Balastschälchen wird mit Quarzkügelchen als Gegengewicht und das Probenschälchen mit der abgewogenen Menge Adsorbens beladen. Mit 40 bzw. 70 cm langen Quarzhülsen, von denen die kürzere mit einem geerdeten Strumpf aus Metallgespinnst überzogen ist, trennt man die freihängenden Schälchen von der Umgebung ab. Der Waageraum kann mit einer Kombination

aus Öldiffusions- und Rotationspumpe der Firma Balzers (Typ PV 52H) bis zu einem Druck von $<10^{-3}$ Torr evakuiert werden. Drucke unter 10 Torr werden an einem Druckmeßgerät der Firma Balzers PKG 010 abgelesen. Die Gasvorratsflasche ist über ein substanzunspezifisches Membranmanometer der Firma Pennwalt, Wallace und Tiernan (0-800 Torr) mit dem Adsorptionsraum verbunden. Alle Rohrzuleitungen, Tararaum und Edelstahlgehäuse werden mit einer Heizschlange auf etwa 323 K gehalten.

Der Probenraum wird entweder mit einem regelbaren Ofen (bis 1123 K) oder durch ein in einem Dewargefäß befindliches Flüssigkeitsbad temperiert. Temperaturen werden mit einem Philips-Thermoelement bestimmt. An einem mit der Waage elektrisch verbundenem Regelgerät erfolgt die Einstellung des Meßbereichs. Je nach der Wahl der Empfindlichkeit können Gewichtsänderungen im Bereich zwischen 10^{-4} und 10^{-2} mg gemessen werden. Außerdem können mit diesem Regelgerät Gewichtsunterschiede zwischen Balast- und Proben-schälchen bis zu 200mg elektrisch kompensiert werden. Ein mit dem Regelgerät gekoppelter 2-Kanal Potentiometer-schreiber (RE 571) der Firma Metrawatt registriert das Gewicht kontinuierlich.

3.2. Meßmethode

Eine der im Kapitel 2.2. beschriebenen Probenvorbehandlungen wird durchgeführt. Die Differenz zwischen den nach der Probenvorbehandlung registrierten Gewicht und der Basislinie entspricht dem Gewicht von desorbierten Wasser, Luft usw.

Bevor die CO-Adsorptionsisotherme an einer Probe im definierten Zustand aufgenommen wird, bestimmt man deren BET-Oberfläche. Dazu wird die Probe auf die Temperatur des

flüssigen Stickstoffs (77 K) abgekühlt. Nachdem der durch Druck- und Gewichtskonstanz angezeigte Gleichgewichtszustand erreicht ist, läßt man in den Probenraum eine dosierte Menge Stickstoff strömen. Der Adsorptionsvorgang ist dann abgeschlossen, wenn sich ein neues Gleichgewicht eingestellt hat. Weitere Stickstoffadsorptionen schließen sich bei verschiedenen Gasdrucken an, wobei von kleinen zu höheren Drucken übergegangen wird (40 - 200 Torr). Nach Aufnahme der Stickstoffadsorptionsisothermen pumpt man den Stickstoff bei Zimmertemperatur ab (10^{-3} Torr), und bringt den Probenraum auf etwa 283 K (Leitungswasser). Nun wird die CO-Adsorptionsisotherme auf die gleiche Weise wie die im vorangehenden Abschnitt beschriebene N₂-Isotherme aufgenommen (10-110 Torr). Nach der CO-Desorption schließt sich dieselbe Probenbehandlung (Kapitel 2.2) an und die CO-Adsorptionsisotherme bei der nächst höheren Temperatur kann registriert werden. Insgesamt werden im Temperaturbereich zwischen 283 und 383 K für jeden Redox-Zustand der Probe vier CO-Adsorptionsisothermen aufgenommen. Die von Kremser (28) bestimmte Auftriebskorrektur ist dabei zu berücksichtigen.

3.3. Fehlerbetrachtung

Die Meßwerte sind insbesondere durch Ablese- und Meßungenauigkeiten behaftet. Der von Stübner (27) angegebene durchschnittliche Betrag dieser Fehler beläuft sich auf 2%. Insgesamt hat Stübner (27) eine Ungenauigkeit der Meßwerte von 4% errechnet.

Da die Meßstelle des Thermoelements ungefähr 1 bis 1,5cm vom Probenschälchen entfernt ist, dürfte die Ungenauigkeit der Temperaturangabe bei ± 2 K liegen.

3.4. BET-Theorie

Voraussetzung für eine zuverlässige Oberflächenbestimmung aus Adsorptionsmessungen ist die schichtweise Adsorption des Adsorptivs. Dabei darf die erste Adsorptionsschicht (und natürlich alle weiteren Schichten) nicht lokalisiert sein, was bedeuten soll, daß sie möglichst flüssigkeits-ähnlichen Charakter aufweisen soll (30). Außerdem muß die Adsorptionswärme der ersten Schicht E_1 größer als die Kondensationswärme L des Adsorptivs sein. Für viele Adsorbentien erfüllt Stickstoff diese Bedingungen am besten (31). Die spezifische Oberfläche S_A kann durch die Monoschichtmenge x_m und dem Platzbedarf A_m des Adsorptivmoleküls folgendermaßen ausgedrückt werden (31):

$$S_A = \frac{x_m}{M} \cdot N \cdot A_m \cdot 10^{-20} \text{ (m}^2\text{/g)} \quad 3.4.-1$$

N = Loschmidtsche Zahl

M = Molmasse des Stickstoffs im g/mol

Ist der Platzbedarf A_m des Adsorptivmoleküls bekannt (32,33), so muß nur noch die Monoschichtmenge x_m nach der BET-Methode ermittelt werden (34). Dazu stellt man die gemessene Adsorptionsisotherme in der Form der BET-Gleichung dar:

$$\frac{p}{x(p_0 - p)} = \frac{1}{x_m C} + \frac{C-1}{x_m C} \frac{p}{p_0} \quad 3.4.-2$$

Die im Text noch nicht erwähnten Symbole bedeuten:

p_0 = (äußerer) Luftdruck = Sättigungsdampfdruck von N_2

p = Druck des Stickstoffs

C = BET-Konstante

x = adsorbierte Menge

Aus der Gleichung 3.4.-2 ist ersichtlich, daß $p/x \cdot (p_0 - p)$ eine lineare Funktion von p/p_0 mit der Steigung

$s = (C-1)/x_m C$ und dem Achsenabschnitt $t = 1/x_m C$ ist.

Die gesuchte Monoschichtmenge $x_m = 1/(s+t)$. Die BET-Konstante C ist bestimmt durch $C = s/t + 1$. Diese Konstante

kann durch die vereinfachte Beziehung

$$C = \exp \left[(E_1 - L) / RT \right] \quad 3.4.-3$$

ausgedrückt werden. Damit kann sie als Maß für die Stärke der Adsorptionswechselwirkung aufgefaßt werden (31). Liegt ihr Betrag zwischen 50 und 300, dann kann die Oberflächenbestimmung als zuverlässig eingestuft werden (33).

3.5. Berechnung der Oberfläche der Katalysatoren

Stickstoffadsorptionisotherme wurden von allen Katalysatoren in den drei Redoxzuständen (s.Kap.2.2.) sowie vom $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ im Ox-Zustand aufgenommen. Alle Messungen wurden im Bereich des relativen Drucks $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,3$ durchgeführt.

Alle Oberflächenberechnungen wurden mit dem programmierbaren Rechner Hewlett Packard 67 ausgeführt. Dabei wurde für den Platzbedarf $A_m = 16,2 \text{ \AA}^2$ verwendet. Die ermittelten Werte der spezifischen Oberflächen S_A der Proben in den verschiedenen Redox-Zuständen sind in der Tabelle (3.5.) zusammengestellt.

S_{BET} (m^2/g) der Proben	Oberflächenzustand		
	Ox	Red1	Red2
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	70	/	/
10CuAl	75	79	78
10NiAl	80	84	83
1Ni10CuAl	78	79	79
3Ni10CuAl	76	80	77
5Ni10CuAl	76	76	76

Tabelle 3.5: Spezifische Oberflächen (m^2/g) der Katalysatoren

Aus der Tabelle 3.5 geht hervor, daß die Größe der Oberflächen sich nur wenig mit der Vorbehandlung ändert. Beim Übergang vom Ox - zum Red 1-Zustand läßt sich eine geringe Oberflächenzunahme beobachten. Die Ursache dürfte hauptsächlich im höheren Dehydroxylierungsgrad der vakuum-reduzierten Proben zu suchen sein (vgl. Kap. 6.5.3.3.). Der Vergleich der Oberflächen zwischen den Proben im Red. 1 - und Red 2-Zustand zeigt keine bedeutenden Veränderungen. Die während der H_2 -Reduktion gebildeten Metallpartikel (35; Kap.6.7.4) beeinflussen die Oberflächengröße also nicht in nachweisbarem Ausmaß. Dies kann evtl. als Hinweis auf die geringe Größe der Metallpartikel aufgefaßt werden (35). Abschließend soll nochmals hervor-gehoben werden, daß die Probenvorbehandlungen keine Schrumpfung der Katalysatoroberflächen bewirken und daß die Oberflächen unabhängig von der Katalysatorzusammensetzung in der gleichen Größenordnung vorliegen.

3.6. CO-Adsorptionsisothermen

In den Abbildungen 3.6.-1 bis 3 sind die CO-Adsorptionsisothermen in Abhängigkeit des Redoxzustands und der Temperatur dargestellt. Befinden sich die Proben im oxidierten Zustand, dann verlaufen die CO-Adsorptionsisothermen anfangs sehr steil und haben sich bei ungefähr 10 Torr CO schon sehr weit dem Sättigungswert (bei ~ 110 Torr CO) genähert. Die Adsorptionskapazität nimmt bei beiden Proben mit steigender Temperatur zu. Dabei liegen die Werte der adsorbierten Menge CO in Gegenwart von Nickel bei allen Temperaturen höher als bei den nickelfreien Proben. Dieser Sachverhalt steht mit den XPS- (35) und den IR-Ergebnissen (Kap. 6.5.1.2 und 6.7.1.1) im Einklang, denn der Nickelzuschlag bewirkt eine Anreicherung von Kupfer in der Katalysatoroberfläche. Da CO nicht nur am Kupfer sondern auch am Träger adsorbiert wird und zusätz-

lich noch Bikarbonte gebildet werden, ist die Zahl der Kupferzentren nicht zu errechnen. Außerdem muß die mögliche Reduktion der Katalysatoren in CO berücksichtigt werden, was eine weitere Unsicherheit hervorruft. Somit ist also nur ein qualitativer Vergleich der Adsorptionskapazitäten der Katalysatoren möglich.

Beim Übergang zum Red1-Zustand ändert sich die Gestalt der CO-Adsorptionsisothermen, denn die Annäherung an den "Sättigungswert" (bei ~ 110 Torr CO) erfolgt nicht schon bei niedrigen CO-Drucken. Außerdem hat die CO-Adsorptionskapazität gegenüber den Proben im Ox-Zustand um durchschnittlich mehr als das Doppelte zugenommen. Dieser allgemeine Vergleich ist nur bedingt zulässig, da die CO-Isothermen bei den Proben im Red1-Zustand in komplexer Weise von der Temperatur abhängen. Besonders bei der nickelfreien Probe nimmt die Adsorptionskapazität bei höheren Temperaturen deutlich ab. Da bei diesen Temperaturen die thermische Zersetzung der Karbonate und die weitere Reduktion (vgl. Kap. 6.5.3.1) von geringerem Ausmaß sind, bleibt als Erklärung dieses Effekts nur die stark temperaturhängige CO-Adsorption an Cu_2O (vgl. 35). Unter Bedingungen wie sie bei IR-Messungen herrschen ($T < 360$ K) weist die nickelhaltige Probe eine höhere Adsorptionskapazität als die reine Kupferprobe auf (Anreicherung von Kupfer in der Oberfläche).

Die Adsorptionskapazität beider Proben wird durch die Reduktion in Wasserstoff (953 K, 13hr) drastisch gesenkt, was in besonderem Maß für die nickelhaltige Probe zutrifft. Ein Grund für dieses Verhalten ist sicherlich die Bildung von Kupfermetall und die bei der Probe $1\text{Ni}10\text{CuAl}$ zusätzlich auftretende Cu/Ni-Legierung (vgl. Kapitel 6.5.4.3 und 6.7.4.2). Auch das Ausbleiben von Karbonaten (IR-spektroskopischer Nachweis) dürfte zu einem nicht unerheblichen Teil für die stark verminderte Adsorptionskapazität verantwortlich sein. Der Grund für die unterschiedlichen Adsorptionskapazitäten ist nicht

eindeutig zu klären. Vielleicht kommt darin die unterschiedliche Teilchengröße zwischen gebildetem Kupfermetall und der Cu/Ni-Legierung zum Ausdruck.

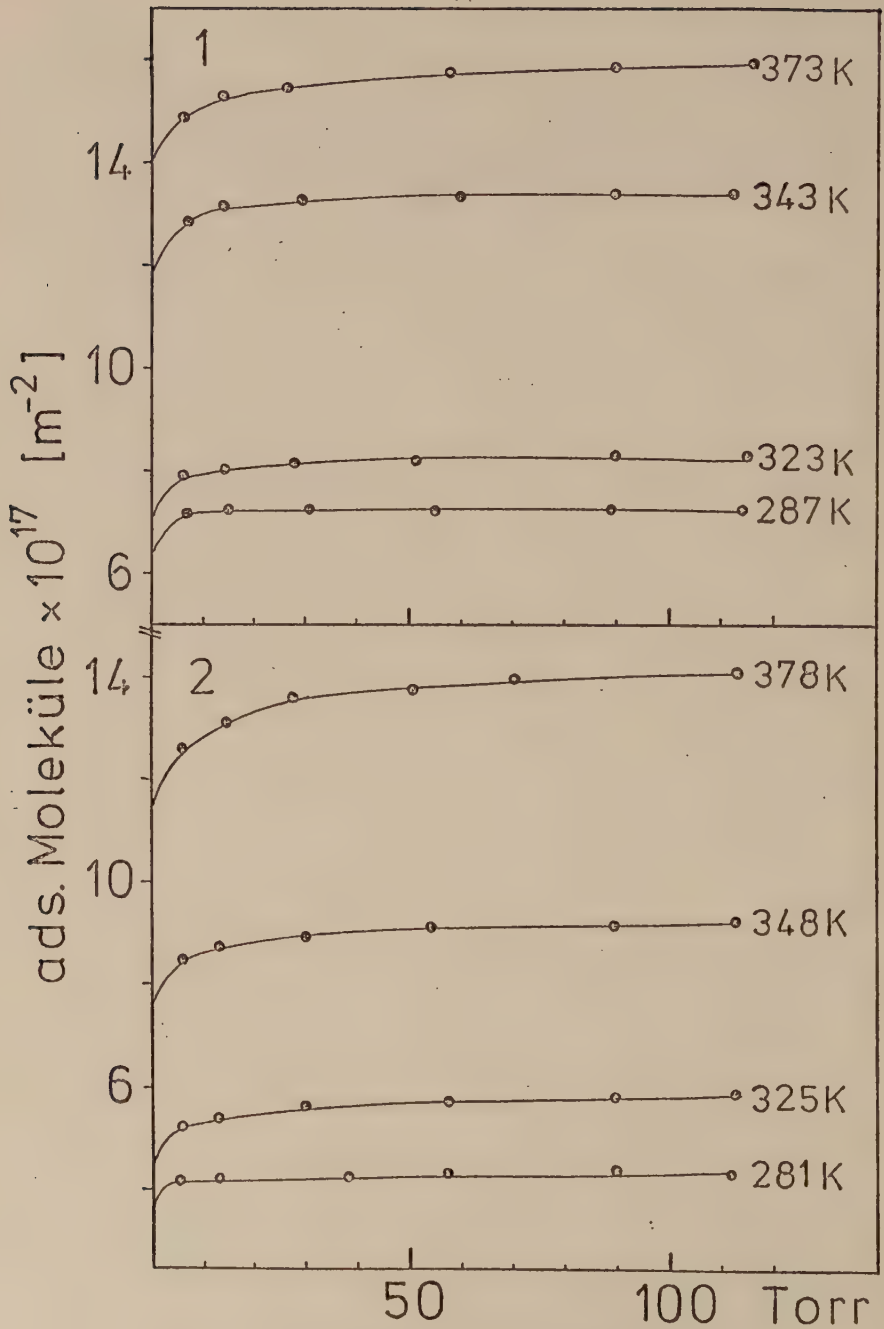


Abb. 3.6-1: CO-Adsorptionsisothermen an den
Proben 1) 1Ni10CuAl und 2) 10CuAl
im Ox-Zustand

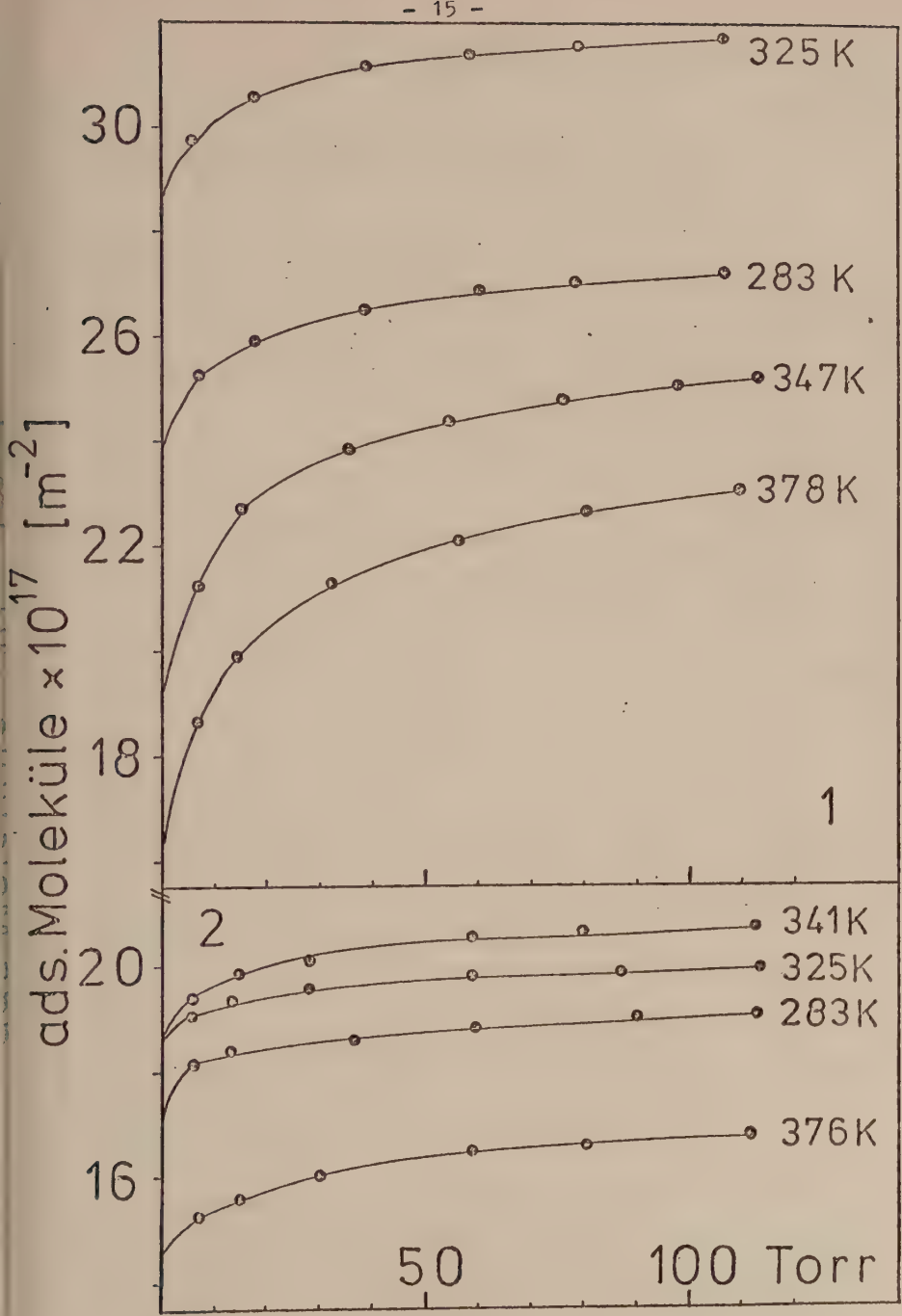


Abb. 3.6-2: CO-Adsorptionsisothermen an der Probe 10CuAl im 1) Red1- und 2) Red2-Zustand

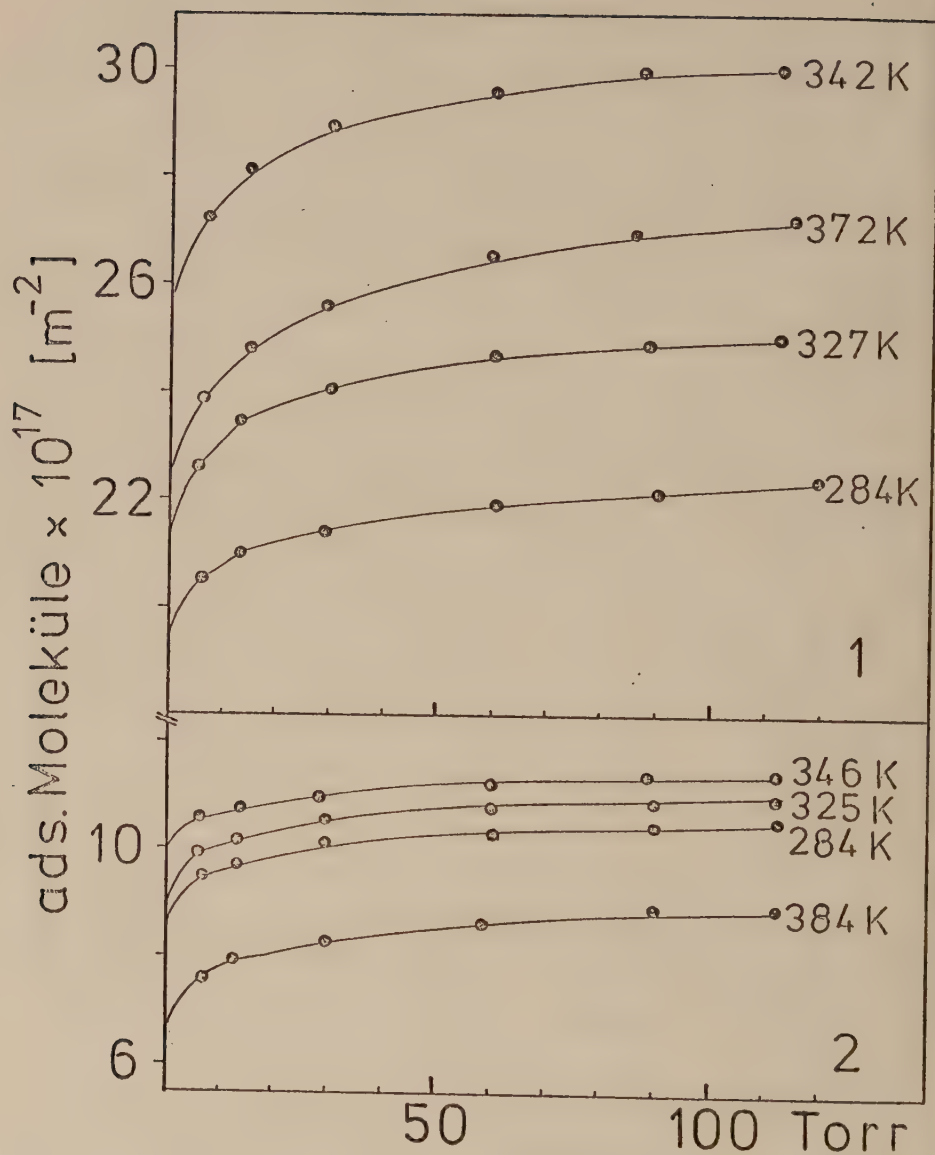


Abb. 3.6-3: CO-Adsorptionsisothermen an der Probe
1Ni10CuAl im 1) Red1- und 2) Red2-
Zustand

4. Messung der magnetischen Suszeptibilitäten

4.1. Beschreibung der Apparatur

Die magnetische Suszeptibilität wird nach der Faraday-Methode (38,39) mit einer an anderer Stelle ausführlich beschriebenen Apparatur bestimmt (36). Im Wesentlichen setzt sich der Meßplatz aus einer Vakuummikrowaage 4434 der Firma Satorius und der dazugehörigen elektronischen Regeleinheit, einer elektronischen Temperaturregeleinheit sowie einem wassergekühlten, hochohmigen 6-inch Magneten V 4007 der Firma Varian mit dazu passenden Gradientenpolschalen zusammen. Mit dem Magneten erzeugt man Feldstärken im Bereich von 200 - 9000 Gauß, die bis auf ± 5 Gauß exakt einstellbar sind. Die in Milligramm geeichte Waage ist mit einer Meßunsicherheit von 0,02% behaftet. Temperiertes Stickstoffgas, dessen Strömungsgeschwindigkeit Werte zwischen 0,03 und 0,3 l/m annehmen kann, umspült die Quarzhülse des Probenraums. Die Spannung eines Kupfer/Konstantan-Thermoelements, dessen Referenzstelle auf 323 K gehalten wird, wird mit der an der elektronischen Regeleinheit B-ST 100/700 der Firma Bruker eingestellten Solltemperatur verglichen. Die maximale Abweichung der Proben-temperatur vom Sollwert, der in 1 K Schritten einstellbar ist, beträgt 0,3 K.

Mit einer Rotationspumpe kann das System bis zu einem Druck von 10^{-2} Torr evakuiert werden. Der Druck wird an einem LKB-Druckmeßgerät abgelesen. Bei Messungen unter Ausschluß der Luft wird sie durch Stickstoff als Kontaktgas ersetzt.

4.2. Meßmethode

Für die Eichung des Meßplatzes wählt man Kobaltquecksilbertetrathiocyanat $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$ als Standard, da nach Figgis et al. (37)

- a) diese Verbindung leicht rein darstellbar ist,
- b) ihre magnetische Suszeptibilität sich in bekannter und einfacher Weise mit der Temperatur ändert und
- c) sie feuchtigkeitsunempfindlich ist.

Mit Hilfe dieser Eichsubstanz bestimmt man einen Eichfaktor β (Gerätekonstante), der das Produkt aus Feldstärke H_x und Feldgradient $\frac{d H_x}{d z}$ ersetzt (Kap. 4.4.). Neben der Bestimmung der feldabhängigen Werte des Faktors β werden die diamagnetischen Beträge des Probenschälchens aus Quarz bei 293 K ermittelt.

Die unbekannten Suszeptibilitäten der unbehandelten Katalysatoren und des γ - Al_2O_3 werden durch den Vergleich mit der Suszeptibilität der Eichprobe ermittelt. Dazu tariert man nach der Bestimmung der Einwaage ($\pm 0,03$ mg) des zu untersuchenden Materials durch Auflegen von Gewichtsstückchen aus Quarz extern auf Null aus. Anschließend evakuiert man bis zur Gewichtskonstanz (Wasserverlust!) und läßt dann eine Atmosphäre Stickstoff über ein Dosierventil langsam in den Probenraum einströmen. Der in Milligramm angezeigte Wert an der Waage entspricht dem Wasserverlust der Probe.

Der Probenraum wird nun mit thermostatisiertem Stickstoffgas temperiert. Nach 10minütiger Konstanz der Probenraumtemperatur tariert man elektronisch auf Null aus und schaltet das Magnetfeld mit bekanntem Betrag ein. Die scheinbare Gewichtsveränderung der Probe im Magnetfeld wird im Feldstärkebereich von 4-7 KG (in Schritten von 0,5 KG) und im Temperaturbereich von 300 bis 120 K (in Schritten von 30K) gemessen. Zur Suszeptibilitätsmessung bei 77 K wird die Quarzhülse des Probenraums in siedenden Stickstoff getaucht.

Nach jeder Meßreihe der scheinbaren Gewichtsveränderungen in Abhängigkeit von der Feldstärke bei konstanter Temperatur schaltet man das magnetische Feld aus und notiert die eventuell auftretende Nullpunktverschiebung.

4.3. Fehlerbetrachtung

Aufgrund der ausgezeichneten Lagerung der Waage können Störungen der Umgebung, wie zum Beispiel Erschütterungen, vernachlässigt werden, da ihre Beträge unter der empfindlichsten Anzeige von $0,1 \mu\text{g}$ liegen. Weiterhin entfällt eine Auftriebskorrektur, da die magnetischen Suszeptibilitäten durch Differenzmessungen bestimmt werden. Ferromagnetische Verunreinigungen der Probe können nach der Methode von Honda-Owen (40) bis zu Konzentrationen von $0,1 \text{ ppm}$ nachgewiesen werden. Die mit der eingesetzten Apparatur ermittelten Suszeptibilitätswerte sind unter Berücksichtigung aller möglichen Fehler bis auf $0,003 \text{ (cm}^3/\text{g)}$ genau (36).

4.4. Theorie

Die Bestimmung der Suszeptibilität einer Probe erfolgt nach der Methode von Faraday. Auf die Probe im inhomogenen Magnetfeld wirkt in z-Richtung die Kraft F_z

$$F_z = M \chi \mu_0 H_x \frac{d H_x}{d z} \quad 4.4.-1$$

M = Einwaage

χ = Massensuszeptibilität (cm^3/g)

μ_0 = Induktionskonstante

H_x = magnetische Feldstärke in X-Richtung

Durch eine spezielle Form der Magnetpolschuhe erreicht man, daß in einer Zone das Produkt $H_x \frac{d H_x}{d z}$ konstant bleibt. Bringt man in diesem Bereich konstanter Kraft F_z einen Standard bekannter Suszeptibilität χ_s , so erhält man nach Gleichung 4.4.-1

$$H_x \frac{d H_x}{d z} = \frac{W_s}{\mu_0 \cdot M_s \cdot \chi_s} \quad 4.4.-2$$

M_s = Einwaage des Standards

W_s = scheinbare Gewichtsveränderung des Standards

Für die unbekannte Suszeptibilität χ_x einer Probe x bei gleicher Feldstärke und am selben Ort folgt:

$$\mu_0 \cdot H_x = \frac{w_s}{M_s \cdot \chi_s} = \frac{w_x}{M_x \cdot \chi_x} = \beta^{-1} \quad 4.4.-3a$$

oder nach χ_x aufgelöst

$$\chi_x = \frac{w_x}{M_x} \cdot \frac{M_s \cdot \chi_s}{w_s} = \frac{w_x}{M_x} \cdot \beta \quad 4.4.-3b$$

M_x = Einwaage der Probe

w_x = scheinbare Gewichtsveränderung im Magnetfeld.

Unter Berücksichtigung der scheinbaren Gewichtsveränderung w_G des Probengefäßes wird Gleichung 4.4.- 3b zu

$$\chi_x = \frac{w_x - w_G}{M_x} \cdot \frac{M_s \cdot \chi_s}{w_s - w_G} \quad 4.4.-4$$

Da die Waage in mg geeicht ist, sind die Gewichtsveränderungen durch die entsprechenden Massen m_x , m_s und m_G zu ersetzen.

Ferromagnetische Verunreinigungen der untersuchten Probe machen eine Korrektur der gemessenen magnetischen Suszeptibilitäten χ notwendig. Nach der Methode von Honda-Owen (40) gilt:

$$\chi_x = \chi_w + \frac{M_F \cdot \chi_F}{M_w} = \chi_w + \frac{M_F \cdot I_S}{M_w \cdot H} = \chi_w + C \cdot \frac{1}{H} \quad 4.4.-5$$

M_w und M_F : Masse des paramagnetischen beziehungsweise ferromagnetischen Anteils

χ_w und χ_F : wahre paramagnetische bzw. ferromagnetische Suszeptibilität

I_S : Sättigungsmagnetisierung

Trägt man nach Gleichung 4.4.-5 χ_x gegen H^{-1} auf, dann erhält man im allgemeinen eine Gerade, die bis zur χ_x -Achse verlängert wird. Dieser Schnittpunkt liefert die Suszeptibilität χ_w für die Feldstärke (deswegen wird χ_w oft durch χ_∞ ersetzt). Die Steigung dieser Geraden ist ein Maß für die ferromagnetische Verunreinigung.

Zur Berechnung des magnetischen Moments n_{exp} wird das Curie-Weiss Gesetz herangezogen:

$$\chi_{\text{Mol}} \cdot (T - \theta) = C_{\text{Mol}} \quad 4.4.-6a$$

oder

$$\frac{1}{\chi_{\text{Mol}}} = \frac{T}{C_{\text{Mol}}} - \frac{\theta}{C_{\text{Mol}}} \quad 4.4.-6b$$

θ = Weiss-Temperatur

χ_{Mol} = Molsuszeptibilität

Trägt man nach Gleichung 4.4.-6b $1/\chi_{\text{Mol}}$ gegen T auf, dann schneidet die Gerade bei $T = 0$ K die $1/\chi$ -Achse bei dem Wert $-\theta/C_{\text{mol}}$ bzw. bei $1/\chi_{\text{mol}} = 0$ die T-Achse bei dem Wert θ . Für das magnetische Moment gilt:

$$n_{\text{exp}} = (N \cdot \mu_B)^{-1} \cdot [3 R (T - \theta) \cdot \chi_{\text{Mol}}]^{1/2} \quad 4.4-7a$$

oder

$$n_{\text{exp}} = (N \cdot \mu_B)^{-1} \cdot (3 R C_{\text{Mol}})^{1/2} \quad 4.4-7b$$

μ_B = Bohrsches Magneton

N = Loschmidtsche Zahl

R = universelle Gaskonstante

4.5. Berechnung der magnetischen Suszeptibilitäten der unbehandelten Katalysatoren

Nach der im Kapitel 4.2. beschriebenen Meßmethode werden die Grammsuszeptibilitäten der unbehandelten Katalysatoren und des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bestimmt. Korrekturen bezüglich des Probengefäßes und ferromagnetischer Verunreinigungen sind gemäß den Gleichungen 4.4.-4 und 4.4.-5 vorzunehmen. Die Grammsuszeptibilität $\chi_{\text{Kat.}}$ der Probe 10 CuAl setzt sich nun folgendermaßen zusammen:

$$\chi_{\text{Kat.}} = a \chi_{\text{Cu}} + b \chi_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad 4.5.-1a$$

Die Faktoren a und b sind Konzentrationsangaben in Gew.-%. In der Gleichung 4.5.-1a ist der diamagnetische Anteil des O^{2-} (aus CuO) vernachlässigt, da er drei Größenordnungen kleiner als der Suszeptibilitätswert des Katalysators ist. Somit berechnet sich die Grammsuszeptibilität des Kupfers im Spinell aus

$$\chi_{Cu} = 1/a \cdot (\chi_{Kat.} - b \chi_{Al_2O_3}) \quad 4.5.-1b$$

Die Suszeptibilitätsberechnung der Probe 10NiAl erfolgt analog. Im Fall der Mischkatalysatoren setzt sich die gemessene Grammsuszeptibilität $\chi_{Kat.}$ folgendermaßen zusammen

$$\chi_{Kat.} = a \chi_{Cu} + b \chi_{Ni} + c \chi_{Al_2O_3} \quad 4.5.-2a$$

oder

$$\chi_{Cu} = 1/a \cdot (\chi_{Kat.} - b \chi_{Ni} - c \chi_{Al_2O_3}) \quad 4.5.-2b$$

Wiederum stellen die Faktoren a, b und c Konzentrationsangaben in Gew.-% dar.

Nach dem Umrechnen der Grammsuszeptibilitäten in Molsuszeptibilitäten erhält man nach Gleichung 4.4.-6 und 4.4.-7 die C-beziehungsweise n_{eff} -Werte. In der Tabelle 4.5 sind für die Katalysatoren die Weiss-Temperatur θ , die Curie-Konstante und der n_{eff} -Wert zusammengestellt. Im Fall der Mischkatalysatoren beziehen sich die nach Gl.4.5.-2b berechneten n_{eff} -Werte auf Kupfer.

Tabelle 4.5: Magnetische Daten der Katalysatoren

Probe	- θ	C	$n_{eff}^{B.M.}$
10 CuAl	39,7	0,4131	1,8372
10 NiAl	6,1	1,1687	3,0902
1 Ni10CuAl	61,0	0,3878	1,7684
3 Ni10CuAl	77,8	0,3999	1,8077
5 Ni10CuAl	77,2	0,4118	1,8343

Aus dem experimentell bestimmten Wert der Curie-Konstanten C_{exp} der Probe 10 NiAl kann eine Abschätzung bezüglich der Verteilung von Ni (II) auf Oktarder- und Tetraederplätzen vorgenommen werden. Dazu wendet man das Additions-Gesetz auf die Curie-Konstante C_{exp} an (41):

$$C_{\text{exp}} = x_{\text{oct}}^{\text{Ni}} C_{\text{oct}} + x_{\text{tet}}^{\text{Ni}} C_{\text{tet}} \quad 4.5.-3$$

In der Gleichung bedeuten C_{oct} und C_{tet} die Curie-Konstanten von Nickel in oktaedrischer bzw. tetraedrischer Umgebung und $x_{\text{oct}}^{\text{Ni}}$ und $x_{\text{tet}}^{\text{Ni}}$ die entsprechenden Molenbrüche. Bei Berücksichtigung des Zusammenhangs $x_{\text{oct}}^{\text{Ni}} + x_{\text{tet}}^{\text{Ni}} = 1$ und Einsetzen in die Gleichung 4.5.-3 erhält man:

$$x_{\text{tet}}^{\text{Ni}} = \frac{C_{\text{exp}} - C_{\text{oct}}}{C_{\text{tet}} - C_{\text{oct}}} \quad 4.5.-4$$

Mit den Werten für $C_{\text{tet}} = 2,10$ und $C_{\text{oct}} = 1,10$ (41) errechnet man für $x_{\text{tet}} = 0,0687$. Somit befinden sich in der Probe 10 NiAl 6,87% der Nickelionen in tetraedrischer Umgebung.

Analoge Auswertungen für das Kupferaluminat und die Mischkatalysatoren sind aufgrund des Jahn-Teller Effekts unglücklicherweise nicht möglich. Die n-Werte für tetraedrisch und oktaedrisch koordiniertes Kupfer sind nahezu gleich, so daß eine Abschätzung der Kupferionenverteilung nicht möglich ist. Ein Vergleich der in dieser Arbeit bestimmten Grammsuszeptibilitäten mit denen von Selwood und Dallas (42) sowie Jacobson und Selwood (43), die das System $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ untersuchten, legt nahe, daß das Vorhandensein von Kupferoxidkristalliten unwahrscheinlich ist und daß die Wechselwirkung zwischen den Kupferionen gering ist.

Abschließend soll noch auf die ferromagnetischen Verunreinigungen hingewiesen werden, die bei allen Proben um 10 ppm liegen.

5. Diffuse Reflexionsspektroskopie

5.1. Einleitung

Aus der Theorie der Reflexionsspektroskopie (44-47) geht hervor, daß die Phänomene Absorption A, Streuung S und Reflexion R, die bei der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie auftreten, durch folgende Gleichung miteinander verknüpft sind:

$$A + S + R + T = 1$$

S.1.-1

Dabei steht T für die Transmission der elektromagnetischen Strahlung. Im Fall der Diffusen Reflexionsspektroskopie sollen Absorptionswerte klein sein ($A \rightarrow 0$) und $(R + S) > T$ sein.

Mit Hilfe der Kubelka-Munk-Funktion

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{a}{s}$$

5.1.-2

kann das diffuse Reflexionsvermögen R_{∞} (wobei für die Probenschichtdicke $x = \infty$ gilt) leicht in Werte von $F(R_{\infty})$ umgerechnet werden. Dazu muß der Streukoeffizient s von der Wellenlänge λ der elektromagnetischen Strahlung unabhängig sein. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn der mittlere Teilchendurchmesser $\bar{d}$ der Materie größer als die Wellenlänge λ ist ($\lambda < \bar{d}$).

5.2. Experimenteller Teil

Die diffusen Reflexionsspektren der unbehandelten Proben werden mit einem Beckmann DK2A Spektrophotometer bei Raumtemperatur aufgenommen. Registriert wird das diffuse Reflexionsvermögen R_{∞} als Funktion der Wellenlänge λ . Der untersuchte Wellenlängenbereich erstreckt sich von 2600 - 350 nm. Während im gesamten Wellenlängenbereich als Lichtquelle eine Wolframlampe dient, so wird oberhalb 1000 nm eine PbS-Zelle und unterhalb 1000 nm ein Photomultiplier als Detektor eingesetzt. Als Vergleichssubstanz wählt man BaSO_4 .

5.3. Ergebnisse und Auswertung

Die Abbildungen (5.3.1.; 5.3.3.) zeigen die Ligandenfeldspektren der sechs Proben im Wellenlängenbereich von 350 - 1800nm. Mit Hilfe der Kubelka-Munk-Funktion werden die registrierten Werte des diffusen Reflexionsvermögens R_{∞} in $F(R_{\infty})$ -Werte umgerechnet und als Funktion der Wellenlänge aufgetragen. Auf diese Weise erhält man Absorptionsspektren wie in den Abbildungen 5.3.1. und 5.3.3. Die Positionen der Banden (in nm) sind in der Tabelle (5.3.) zusammengestellt.

unbehandelte Proben					
3	10NiAl	10CuAl	1Ni10CuAl	3Ni10CuAl	5Ni10CuAl
		1415	1412	1450	1487
	1350	1325	1375	1405	1380
	1010			1010	1010
		740	740	745	750
	700				
	621				
	586				
				515	515
				450	440
	412				
	370				

Abbildung 5.3: Zusammenstellung der Bandenlagen (nm)

Die Gruppentheorie sagt für den Fall der tetraedrischen Koordination Banden größerer Intensität als für oktaedrische Koordination voraus, da ein Tetraeder kein Symmetriezentrum aufweist und deswegen das Laporte-Verbot gelockert ist. Somit beschränkt sich die Auswertung der Ligandenfeldspektren hauptsächlich auf die relativ konstante Lage der Banden und deren relativen Intensitätsverhältnisses. Wie aus den Tabellen (5.3.1.-1 und 5.3.2.-1) zu entnehmen ist, wird die Bandenzuordnung durch die Überlagerung von oktaedrischen und tetraedrischen Absorptionen erschwert.

5.3.1. Ligandenfeldspektren des Nickelaluminats

Für die eindeutige Unterscheidung von Ni^{2+} auf Tetraeder- und Oktaederplätzen sind zumindest die erste Tetraederbande t_1 und die dritte Oktaederbande O_3 heranzuziehen (Tabelle 5.3.1.-1).

d^8		Übergang von			
Bereich (nm)	Bande	$3A_{2g}$ ↓ $3T_{2g}$ $1E_g^*$	$3T_1$ ↓ $3T_2(F)$ $3A_2$ $1E^*$	Bande	Bereich (nm)
1430 - 770	O_1			t_1	~2500
900 - 500	O_2	$3T_{1g}(F)$ $1T_{2g}^*$	$1E^*$	t_2	~1250
530 - 370	O_3	$3T_{1g}(P)$	$3T_1(F)$ $1T_2^*$	t_3	~ 625

Tabelle 5.3.1.-1: Elektronenübergänge in d^8 -Ionen

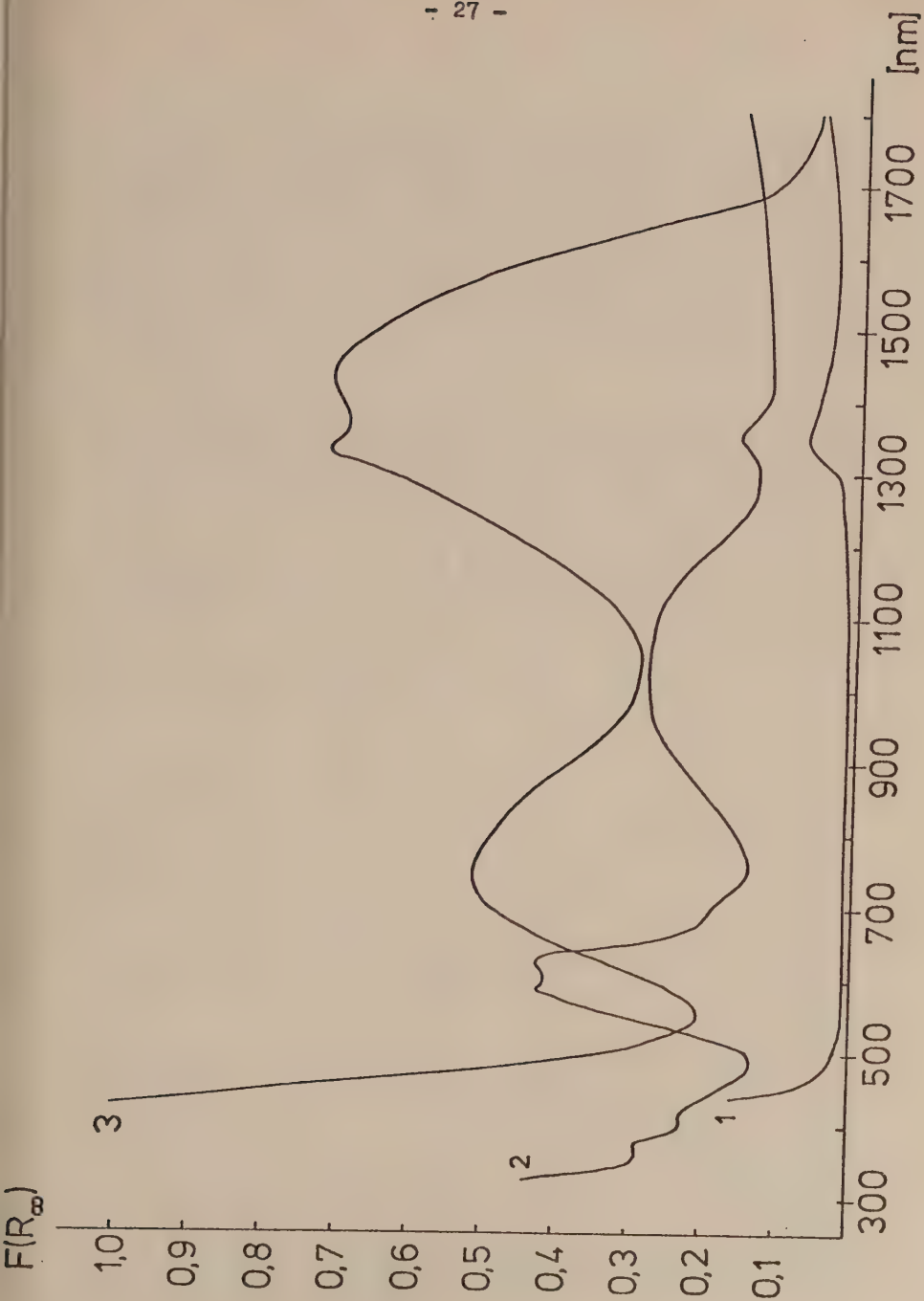


Abb. 5.3.1: Ligandenfeldspektren von

1: γ -Al₂O₃ 2: 10ANi 3: 10ACu

Die erste Tetraederbande t_1 befindet sich meistens an der äußersten IR-Grenze des remissionsspektrometrisch noch erfaßbaren Bereichs (44) und ist deswegen oft nicht zugänglich. In der Tabelle (5.3.1.-1) sind die nach der Theorie möglichen Elektronenübergänge für oktaedrisch und tetraedrisch koordiniertes Ni^{2+} sowie deren Existenzbereich und Benennung zusammengestellt. Die beobachteten Spin-verbotenen Übergänge sind mit einem "Stern" gekennzeichnet.

In der Literatur findet man für sechsfach koordiniertes Ni^{2+} vom Typ NiX_4Y_2 genügend Hinweise (47,49,50), daß die durch die Unterschiedlichkeit der Liganden hervorgerufene geringere Symmetrie sich bei den Banden O_2 und O_3 kaum bemerkbar macht. Man kann also eine weitere Aufhebung der Entartung der Terme für oktaedrisches Ni^{2+} ausschließen, zumal es sich im Fall des $NiAl_2O_4$ um ein und denselben Ligandentyp handelt. Ligandenfeldspektren von Ni^{2+} in tetraedrischer Umgebung von Sauerstoffliganden zeigen eine Feinstruktur der Banden t_1 und t_3 (51). Über die Ursache der Aufspaltungen ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3E + {}^3A_2$ und ${}^3T_2 \rightarrow {}^3B_2 + {}^3E$ herrscht Unklarheit. Einerseits werden sie durch reine LS-Kopplungseffekte und andererseits Jahn-Teller-Einflüsse erklärt. Gewöhnlich spaltet die Bande t_2 nicht auf, da es sich bei dem angeregten Zustand um ein Orbital-Singulitt handelt. Da sich die Banden t_3 und O_2 überlagern und Bande t_1 nicht zugänglich ist, kann man bei dem untersuchten $NiAl_2O_4$ die Aufspaltung des Terms ${}^3T_1(F)$ nicht eindeutig klären.

Das Ligandenfeldspektrum (s. Abb. 5.3.1.) des $NiAl_2O_4$ weist sechs Banden auf. Nach der Theorie (s. Tab. 5.3.1.-1) sind aber nur höchstens fünf verschiedene Elektronenübergänge für oktaedrisches Ni^{2+} möglich. Also muß mindestens eine Bande dem Ni^{2+} in tetraedrischer Umgebung zugeordnet werden. Trifft man aufgrund der Bandenlage und der hohen Intensität der Doppelbande um 600nm die Zuordnung zugunsten der tetraedrischen Umgebung, so bleibt nur offen,

ob die Doppelbande als Einheit oder welche Teilbande dem tetraedrischen Nickel zugeschrieben werden kann. Die gleichzeitige Existenz von oktaedrischem und tetraedrischem Ni^{2+} ist schon mehrfach nachgewiesen (52-54; Kap.4). Außerdem muß darauf hingewiesen werden, daß Al^{3+} (in NiCr_2O_4 und NiAl_2O_4) als konkurrierendes Kation die oktaedrische Koordination stark bevorzugt (51) und somit Ni^{2+} teilweise auf Tetraederplätze gedrängt wird.

In der Tabelle (5.3.1.-2) sind die Bandenpositionen dreier nickelhaltiger Substanzen und deren Zuordnung zusammenge-

NiAl_2O_4	$\text{NiAl}_2\text{O}_4^{(51)}$	$\text{Mg}_{0,9}\text{NiAl}_2\text{O}_4^{(48)}$	Übergänge
	2273	2273	$3T_2 \leftarrow 3T_1$
	2105	(2000)	
	1190	1124	$3A_2 \leftarrow 3T_1$
1010	1031	1020	$1T_2 \leftarrow 3T_1$
		775	$1T_2 \leftarrow 3T_1$
			$1E \leftarrow 3T_1$
700	749	714	und/oder
			$1E_g \leftarrow 3A_{2g}$
621	625	633	$3T_1(F) \leftarrow 3T_1$
586	588	595	und/oder
			$3T_1(F) \leftarrow 3A_{2g}$
412	430	439	$1T_{2g} \leftarrow 3A_{2g}$
370	370	372	$3T_{1g}(F) \leftarrow 3A_{2g}$

Tabelle 5.3.1.-2: Bandenpositionen verschiedener Nickelaluminat

stellt. Der Vergleich der in dieser Arbeit untersuchten Substanz mit den beiden anderen zeigt die Existenz eines (Oberflächen)-Spinells an. Somit ist auch das gleichzeitige Auftreten von Ni^{2+} auf Oktaeder- und Tetraederplätzen gesichert.

Zusätzlich werden noch zwei Absorptionsbanden bei 315 nm und 271 nm registriert (nicht abgebildet). LoJacono (41) et al. schreiben diese Absorptionen dem Vorhandensein geringer Mengen NiO zu. Da mit der Methode der Röntgenbeugung kein NiO nachgewiesen wurde (24), kann es sich nur (wenn überhaupt) um geringe NiO-Konzentrationen handeln.

5.3.2. Ligandenfeldspektren des Kupferaluminats

Für Cu^{2+} -Komplexe mit der d^9 -Elektronenkonfiguration erwartet man einfache Ligandenfeldspektren, da nur je ein Übergang für oktaedrisches und tetraedrisches Kupfer möglich ist (${}^2T_{2g} \leftarrow {}^2E_g$ und ${}^2E \leftarrow {}^2T_2$).

Tatsächlich sind Cu (II)-Komplexe aber beträchtlichen Störungen unterworfen, die die Absorptionsspektren komplizieren können. Dabei handelt es sich um die LS-Kopplung ($\lambda = -831\text{cm}^{-1}$) und den Jahn-Teller-Effekt. Die Erklärung, daß die Aufhebung der Entartung eine Folge des Jahn-Teller-Effekts und nicht irgendeines niedrigeren Symmetriefelds ist, wird durch die Gleichartigkeit der Liganden im CuAl_2O_4 untermauert. Die beträchtliche Aufspaltung des Terms 2E_g (bis zu 2000cm^{-1}) im Oktaederfeld führt zu einer intensitätsschwachen Bande O_1 (siehe Tabelle 5.3.2.-1) um 1400 nm. Die Ursache für die deutlich geringere Aufspaltung des Terms ${}^2T_{2g}$ ist eventuell mit der Zugehörigkeit der t_{2g} -Elektronen zum Bindungstyp "Nichtbindend" erklärbar (e_g -Elektronen sind formal antibindend). Mit der Aufspaltung des Terms ${}^2T_{2g}$ werden zwei weitere Übergänge mit den entsprechenden Banden O_2 und O_3 ermöglicht.

Jahn-Teller Aufspaltung von					
$O_h \rightarrow D_{4h}$			$T_d \rightarrow D_{2d}$		
${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2B_{2g} + {}^2E_g$			${}^2E \rightarrow {}^2A_1 + {}^2B_1$		
${}^2E_g \rightarrow {}^2B_{1g} + {}^2A_{1g}$			${}^2T_2 \rightarrow {}^2B_2 + {}^2E$		
Übergang von					
Bereich (nm)	Bande	${}^2B_{1g}$ ↓ ${}^2A_{1g}$	2B_2 ↓ 2E	Bande	Bereich (nm)
2000 - 1400	O_1		2E	t_1	~ 2500
1000 - 625	O_2	${}^2B_{2g}$	2A_1	t_2	1500 -
	O_3	2E_g	2B_1	t_3	~ 1250

Tabelle 5.3.2.-1: Jahn-Teller-Aufspaltung und Elektronenübergänge mit zugehörigem Frequenzbereich

Während der Jahn-Teller-Effekt bei den sechsfach koordinierten Cu (II)-Komplexen zu tetragonal erweiterten Oktaedern führt, verursacht er bei den tetraedrischen Cu(II)-Komplexen eine tetragonale oder trigonale Verzerrung. In vielen Fällen entstehen Moleküle, die der Punktgruppe D_{2d} zuzuordnen sind. Die möglichen Elektronenübergänge sind denen der D_{4h} -Gruppe analog und können der Tabelle (5.3.2.-1) entnommen werden. Es bleibt noch anzumerken, daß mit steigender Störung die Symmetrie der Moleküle bis zu einer C_{2v} -Gruppe abnehmen kann.

Tritt oktaedrisches und tetraedrisches Cu^{2+} gleichzeitig in einer Probe auf, so bleiben die erste Tetraederbande t_1 (sofern zugänglich) und die zweite und dritte Oktaederbande (O_2 bez. O_3) unverfälscht. Obwohl die erste Oktaeder- mit der zweiten und dritten Tetraederbande t_2 und t_3 zusammenfällt, zeigt das Vorhandensein einer sehr starken Bande in diesem Bereich mit ziemlich großer

Sicherheit tetraedrisch koordiniertes Cu^{2+} an.

Aus dem Vergleich des Ligandenfeldspektrums (s. Abb. 5.3.1.) mit den entsprechenden Spektren von Reinen (51) und Freeman et al. (55) geht hervor, daß es sich bei der in dieser Arbeit untersuchten Substanz um CuAl_2O_4 handelt (vgl. 24). In allen drei Fällen dominiert die tetraedrische Absorption mit dem Bandenmaximum um 1450 nm (s. Tabelle 5.3.2.-2).

	Tetraeder	Oktaeder
Freeman (53)	1450	750
diese Arbeit	1415	740
Reinen (52)	1488	720

Tabelle 5.3.2.-2: Bandenpositionen verschiedener Kupferaluminat

Die Aufspaltungen, die man aus theoretischen Gründen erwarten kann, werden sowohl nicht für die Tetraederbande t_2t_3 als auch nicht für die Oktaederbande ($\lambda \approx 730\text{nm}$) O_2O_3 gefunden.¹¹ Die Oktaederbande scheint in Richtung größerer Wellenlängen "breiter" auszulaufen, während sich wegen der Überlagerung von Tetraederbande und OH-Obertonbande keine Aussage bezüglich der Symmetrie der Tetraederbande machen läßt. Ebenso wie beim NiAl_2O_4 ist auch die Tetraederbande t_1 bei dem CuAl_2O_4 nicht zugänglich.

¹¹ Sachverhalt spricht für geringe Störung nach Kassman, A., Paper NOR 86, presented. 167 th Nath. Meeting of the Amer. Chem. Soc., Spring, 1974, Los Angeles; and private communication to R.M. Friedman (1976)

5.3.3. Ligandenfeldspektren der Mischkatalysatoren

Beträgt der NiO-Zuschlag mehr als ein Prozent, so zeigen die Reflexionsspektren der unbehandelten Mischkatalysatoren neben Banden um 1450 und 750nm weitere Banden um 1010, 515 und 445 nm (Abb. 5.3.3.). Diese letztgenannten Banden rühren von oktaedrisch koordiniertem Ni^{2+} her und sind in diesem Zusammenhang von sekundärer Bedeutung (Banden von Ni_{tet} werden nicht beobachtet). Die Banden um 1450 und 750 nm werden nach Kap. 5.3.2. dem Cu^{2+} in tetraedrischer bzw. oktaedrischer Umgebung zugeordnet. Es interessiert nun die Frage, wie die Verteilung auf die Tetraeder- bzw. Oktaederplätze von Cu^{2+} durch NiO-Zuschläge verändert wird. In der Tabelle (5.3.3.) sind die Verhältnisse der Extinktionen bei 1450 und 750nm zusammengestellt. Daraus geht hervor, daß mit steigendem NiO-Zuschlag die Cu^{2+} -Ionen verstärkt auf Tetraederplätze gedrängt werden (Ni^{2+} -Ionen bevorzugen bekannterweise Oktaederplätze vgl. Kap. 4.5.). Diese Cu^{2+} -Umverteilung tritt in starkem Maß auch in oberflächen-nahmen Bereichen auf, wie IR-Untersuchungen (Kap. 6.5.1. und 6.7.1.) zeigen.

Tabelle 5.3.3.: Extinktionsverhältnisse von tetraedrischer zu oktaedrischer Bande der unbehandelten Katalysatoren

	10CuAl	1 Ni 10CuAl	3 Ni 10 CuAl	5 Ni 10 CuAl
$\frac{E_{1450}}{E_{750}}$	2,1	2,6	9,2	15,6

Ligandenfeldspektren der Katalysatoren in den reduzierten Zuständen Red 1 und Red 2 können wegen ihres geringen Remissionsvermögens nicht beobachtet werden.

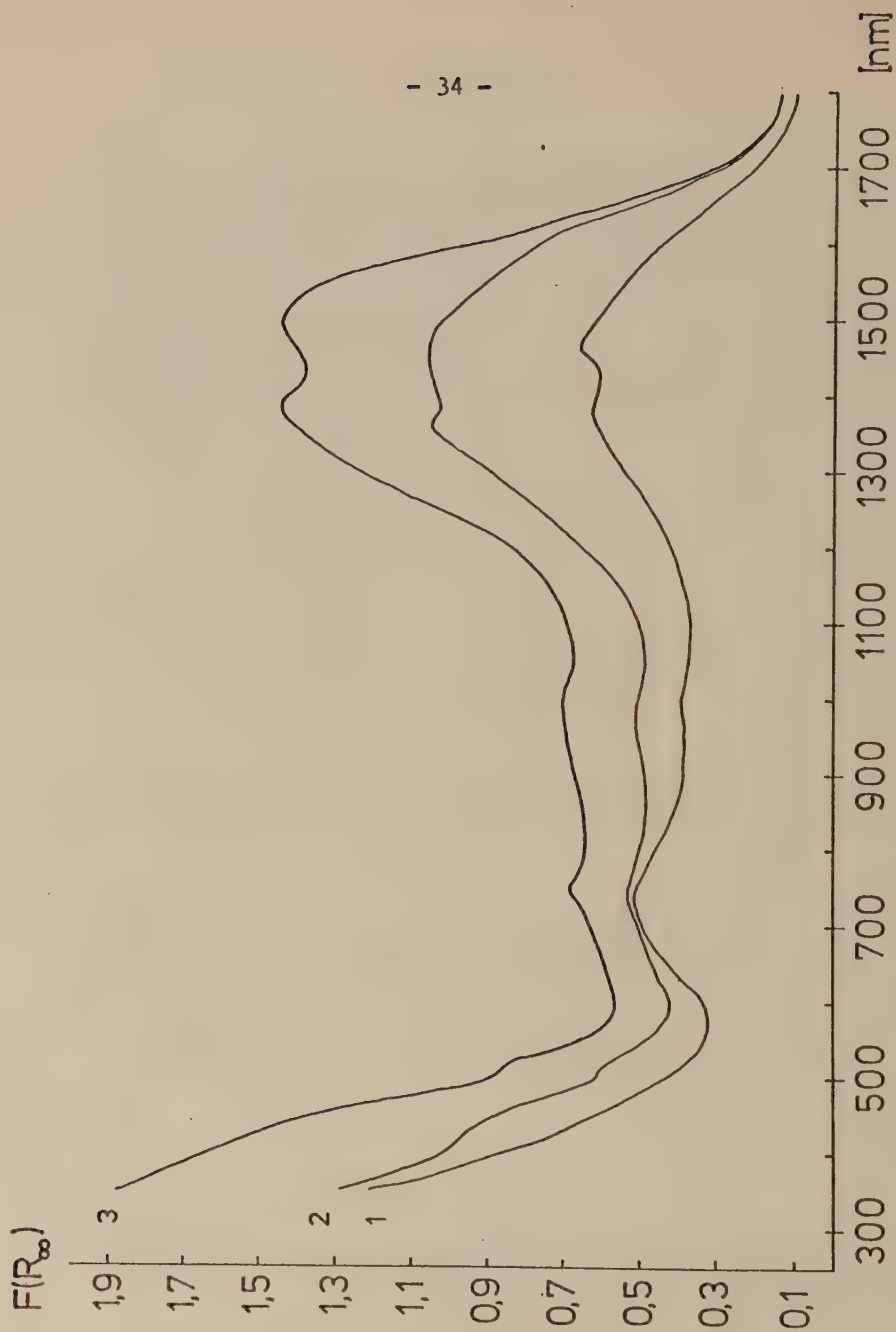


Abb. 5.3.3: Ligandenfeldspektren von

1: $\text{Ni}10\text{CuAl}$ 2: $\text{3Ni}10\text{CuAl}$ 3: $\text{5Ni}10\text{CuAl}$

6. IR-spektroskopische Messungen im Grundswingungsbereich

6.1. Einleitung

Oft kann für eine ausreichende Durchlässigkeit der Systeme Adsorbens/Adsorbat gesorgt werden, indem die Menge des Adsorbens möglichst gering gehalten wird. Gleichzeitig soll die Konzentration des Adsorbats hoch sein, was eine große spezifische Oberfläche des Adsorbens voraussetzt. Die Phänomene Absorption A, Reflexion R und Streuung S, die bei der Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit Materie auftreten, sollen von minimalem Betrag sein. Die Streuung S steht nach folgender Gleichung

$$S \propto \bar{d}^3 / \lambda^4 \quad 6.1.-1$$

in enger Beziehung mit der mittleren Korngröße $\bar{d}$ des Adsorbens. Die Abhängigkeit der Streuung von der Korngröße wurde von verschiedenen Autoren (56-58) untersucht. Für Korngrößen mit $\bar{d} < 10^{-6}$ m werden zufriedenstellende IR-Spektren vorausgesagt.

Die quantitative Behandlung derartiger Systeme erfordert eine modifizierte Form des Lambert-Beer-Gesetzes:

$$\epsilon = \frac{\xi \cdot N \cdot A}{\Sigma \cdot \Theta} \ln(J_0/J) \quad 6.1.-2$$

ξ ist der molare Extinktionskoeffizient in cm^2/Mol ,
 Σ die spezifische Oberfläche des Adsorbens in cm^2 ,
 A die geometrische Oberfläche,
 Θ der Belegungsgrad,
 N die Avogadro Zahl,
der Flächenbedarf eines Adsorbatmoleküls in cm^2 , und
 J_0 und J die Intensitäten der einfallenden und durchgelassenen Strahlung.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in den folgenden Abbildungen die IR-Spektren gegeneinander versetzt gezeichnet. Die Spektren im Bereich von 2500 bis 2000 cm^{-1} sind gespreizt (Faktor 4) registriert worden. Die in den Legenden auftretende Abkürzung "Zt" bedeutet Zelltemperatur.

6.2. Beschreibung der Apparatur

Die IR-Zellenkonstruktion (59/60) und die Versuchsanordnung (60,61) sind in der Literatur beschrieben. Zur Durchführung der in dieser Arbeit beschriebenen Experimente sind geringe Veränderungen vorgenommen worden. Pumpstand, Gasvorratsflaschen und Küvette mit IR-Turm wurden auf einen fahrbaren Wagen montiert, wodurch das Spektralphotometer vom Typ 225 der Firma Perkin-Elmer während der Probenvorbehandlung anderweitig eingesetzt werden konnte. Außerdem wurden die beiden Goldkettchen, an denen der Platin/Iridium-Probenhalter aufgehängt wurde, durch zwei Platindrähte ($\varnothing 0,5\text{mm}$) ersetzt. Dadurch können in der Heizzone während der Spektrenregistrierung Temperaturen höher 673 K herrschen, ohne daß befürchtet werden muß, daß Metall verdampft. Die im Ofen gewünschte Temperatur stellt man mit einem stufenlos regelbaren Transformator ein. Die Ofentemperatur wird mit einem geeichten Nickel/Tantal - Thermoelement bis auf $\pm 0,5\text{ K}$ genau gemessen. Die Konstanz der Ofentemperatur beträgt $\pm 1,5\text{ K}$.

Es bleibt noch zu erwähnen, daß als Küvettenfenster CaF_2 -Scheiben dienen, die - zwischen zwei Viton-O-Ringen gelagert - an den Küvettenkörper gepreßt werden. Durchgeführte Dichtigkeitsüberprüfungen zeigten im Zeitraum von zwei Stunden keinen meßbaren Zulauf.

Die zur Aufnahme der Transmissionsspektren notwendige Energie lieferte ein Globar (Siliciumcarbid-Stab), der immer mit maximaler Leistung betrieben wurde. Als Strahlungsempfänger diente ein Golaydetektor.

Der charakteristische Wert der spektralen Spaltbreite beträgt im OH-Bereich um 5 cm^{-1} , im Bereich zwischen 2500 und 2000 um 3 cm^{-1} und unter 2000 cm^{-1} um $1,5\text{ cm}^{-1}$. Die Spektren werden in den drei Bereichen mit einer Geschwindigkeit von $0,25\text{ cm}^{-1}/\text{sec}$ registriert. Auftretende Intensitätsverluste

durch Streustrahlung wurden durch eine Jalousieblende im Vergleichsstrahl kompensiert.

6.3. Meßmethode

Die Katalysatoren und das Trägermaterial können mit der in Kapitel 6.2. beschriebenen Apparatur nur in Form von Preßlingen untersucht werden. Den Zusammenhang zwischen der Herstellung von Preßlingen (Preßdruck) aus Pulver und der Qualität der registrierten Spektren stellte Schatz her (62,63). Unter anderem fand er, daß die Transmission mit steigendem Preßdruck zunimmt. Die in der Arbeit eingesetzten Preßlinge wurden bei Drucken von ca. 250 kp/cm^2 hergestellt. Dazu verteilte man eine bestimmte Menge des Materials auf einem hochglanz polierten, wassergehärteten Stahlblock. Eine Maske aus gleichem Material und den gewünschten Dimensionen des Preßlings wird auf das fein verteilte Pulver gelegt, das anschließend gepreßt wird. Die so erhaltenen Preßlinge weisen ein Flächengewicht von $13 \pm 1,5 \text{ mg/cm}^2$ auf. Den Preßling schiebt man nun in den Probenhalter (Rahmen), den man an die beiden Platindrähte hängt. Bevor die Verbindung zwischen Meßzelle und IR-Turm endgültig hergestellt wird, muß sicher gestellt sein, daß der Rahmen zwischen Meßzelle und Heizzone problemlos bewegt werden kann. Nun schließt sich eine der in Kapitel 2.2. beschriebenen Probenvorbehandlungen an. Die anschließende Aufnahme des Untergrundspektrums gibt unter anderem darüber Aufschluß, ob noch Verunreinigungen auf der Probenoberfläche vorhanden sind. Die Temperatur der im IR-Strahlungsfeld befindlichen Preßlinge wird auf über 380 K geschätzt, da die Temperaturbestimmung von SiO_2 -Preßlingen unter ähnlichen Bedingungen einen Wert von $360 \pm 10 \text{ K}$ lieferte (64). Gase können der Meßzelle über ein Hahnssystem zugeführt und mit einem Pumpstand abgezogen werden (60,61).

Abschließend soll nochmals hervorgehoben werden, daß die Probe zur thermischen Behandlung in die Heizzone gebracht werden muß und die anschließende Spektrenaufnahme bei der Temperatur der Probe im IR-Strahlungsfeld erfolgt.

6.4. Trägermaterial

6.4.1. Bereich 3900-3500 cm⁻¹

6.4.1.1. Untergrundspektren

Abbildung (6.4.1.1.) zeigt die Abhängigkeit von Intensität und Positionen der OH-Streckschwingungsbanden von der Vorbehandlungsmethode. Während die Bandenintensität der intensivsten Bande bei 3725 cm⁻¹ beim Übergang vom Ox-Zustand zum Red 1-Zustand um mehr als 90% abnimmt, bleibt sie beim Wechsel vom Red 1-Zustand zum Red 2-Zustand annähernd konstant. In allen drei Zuständen des γ -Al₂O₃ werden OH-Streckschwingungsbanden an den gleichen Positionen registriert (3795, 3775, 3738, 3725 und 3690 cm⁻¹). Nach der Vorbehandlungsart Red 1 tritt zusätzlich eine Schulter bei 3717 auf, die nach der Reduktion mit Wasserstoff noch stärker ausgeprägt ist.

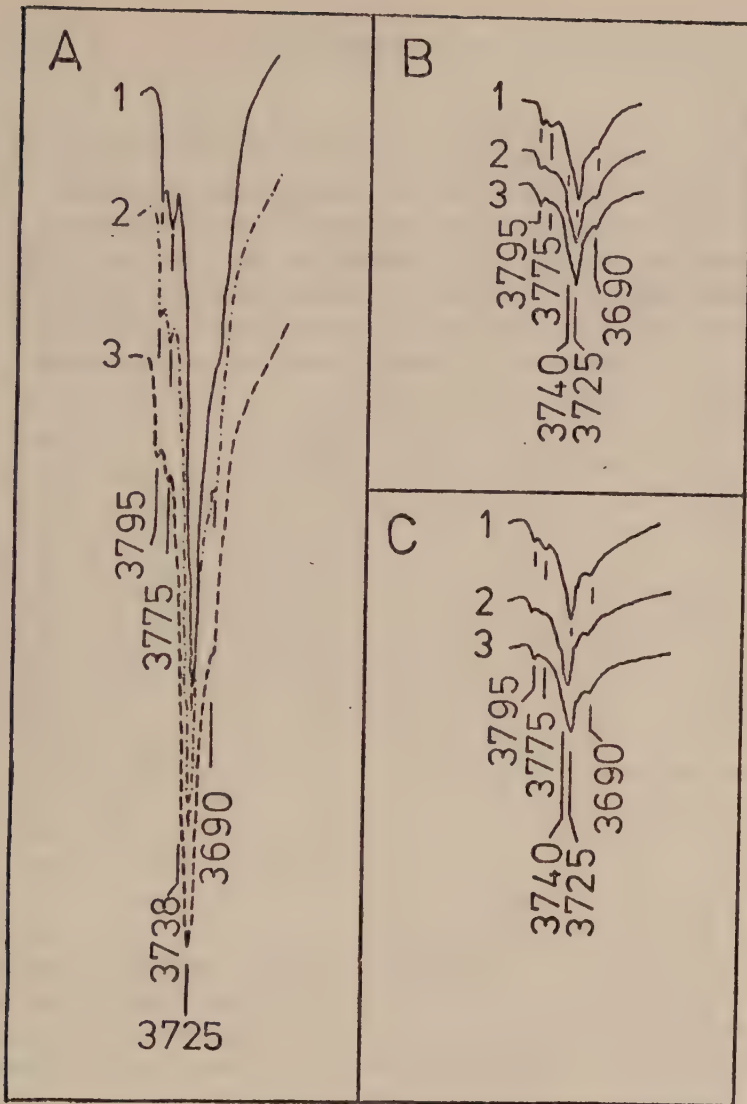


Abb. 6.4.1.1: Bei 953K verschieden behandeltes γ - Al_2O_3 und anschließende CO-Adsorption
A: Ox-Zustand; B: Red1-Zustand; C: Red2-Zustand
1: Untergrund; 2: 0,1 Torr CO; 3; 10 Torr CO

6.4.1.2. CO-Adsorption

Adsorbiert man nach der Sauerstoffbehandlung CO an γ -Al₂O₃ (Abb. 6.4.1.1.), so nimmt die Intensität der Bande bei 3778 cm⁻¹ ab, während die Schulter bei 3738cm⁻¹ und die Bande bei 3690 cm⁻¹ etwas intensiver werden. Gleichzeitig verschiebt sich die Lage der intensivsten Bande um ca. 4 Wellenzahlen zu höheren Werten hin. Eine Erhöhung des CO-Partialdrucks um den Faktor 100 läßt die Intensität der Bande bei 3795 cm⁻¹ leicht abnehmen, während die Bande bei 3690 cm⁻¹ intensiver wird. Die CO-Desorption verändert das Spektrum nicht, das heißt, daß der Ausgangszustand nicht wieder erreicht wird.

Die Intensität der Bande bei 3775 cm⁻¹ nimmt im Vergleich zur Bande bei 3795 cm⁻¹ bei der CO-Adsorption am γ -Al₂O₃ im Red 1- und Red 2-Zustand deutlich stärker ab als dies im Fall des γ -Al₂O₃ im Ox-Zustand. Dieser Effekt scheint bei dem mit Wasserstoff reduzierten γ -Al₂O₃ ausgeprägter zu sein. Außerdem kann man nicht mit Sicherheit feststellen, ob die CO-Adsorption die Bande bei 3795 cm⁻¹ intensitätsschwächer werden läßt.

6.4.1.3. NO-Adsorption

NO ruft bei der "Adsorption" an mit Sauerstoff vorbehandelten γ -Al₂O₃ im Hydroxylbereich keine Veränderung hervor. Bei dehydroxylierten γ -Al₂O₃ bewirkt der Kontakt mit NO eine geringe Intensitätszunahme der Bande bei 3738 cm⁻¹, während eine gleichzeitige Intensitätsabnahme der Bande bei 3778 cm⁻¹ zu verzeichnen ist. Eine NO-Druckerhöhung um den Faktor 100 sowie eine anschließende Desorption (0,5 bei 2 x 10⁻³Torr) lassen keine weiteren Veränderungen erkennen. Mit Wasserstoff reduziertes γ -Al₂O₃ zeigt das gleiche Verhalten bei der NO-Adsorption wie bei γ -Al₂O₃ im Red 1-Zustand beschrieben.

6.4.2. Bereich zwischen 2500 und 2000 cm^{-1}

Liegt das $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ im Zustand Red 1 oder Red 2 vor, so weist das Spektrum nach CO-Adsorption (0,1 Torr) bei 2233 cm^{-1} auf. Mit einer CO-Druckerhöhung um den Faktor 100 geht keine Änderung des Spektrums einher. Desorbiert man das CO (10^{-2} Torr, 1 Minute gepumpt), so wird wiederum das Untergrundspektrum registriert.

6.4.3. Bereich zwischen 2000 und 1000 cm^{-1}

6.4.3.1. CO-Adsorptionsspektren

Unabhängig vom CO-Partialdruck werden an dem mit Sauerstoff vorbehandelten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Ox-Zustand) in diesem Wellenzahlbereich keine Absorptionsbanden gefunden. Bringt man CO mit im Vakuum dehydroxylierten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Kontakt, so werden intensitätsschwache Banden bei 1790 , 1640 , 1487 und 1233 cm^{-1} registriert (Abb. 6.4.3.1.-1). Eine CO-Druckerhöhung läßt insbesondere die Intensität der Banden bei 1640 und 1233 cm^{-1} leicht intensiver werden und alle Banden erscheinen bei etwas höheren Wellenzahlen. Zusätzlich tritt eine breite Bande um 1440 cm^{-1} auf. Nach einer Pumpzeit von 30 Minuten erhält man bezüglich der Bandenpositionen ein ähnliches Spektrum; nur sind jetzt die Intensitäten aller Banden schwächer geworden. Mit dem Untergrund identische Spektren erhält man, wenn CO an mit Wasserstoff reduzierten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ adsorbiert wird. Eine längere Kontaktzeit führt ebenfalls zu keiner Änderung (Abb. 6.4.3.1.-2). Nach einer einstündigen thermischen Behandlung bei $\sim 520 \text{ K}$ in CO stellt man Banden geringer Intensität bei 1655 , 1600 , 1450 und 1230 cm^{-1} fest. Diese Banden werden bei der Desorption ($1,8 \times 10^{-2}$ Torr) nicht völlig abgebaut.

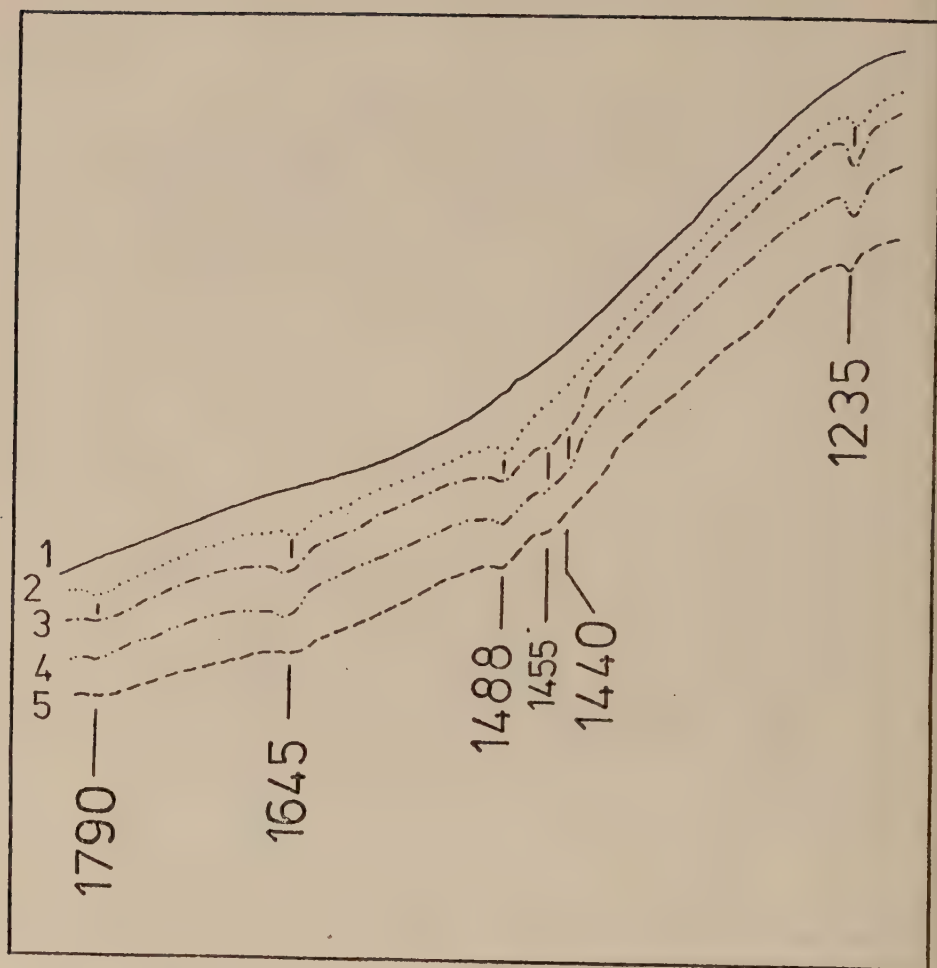


Abb. 6.4.3.1-1: CO-Adsorption an γ - Al_2O_3 im Red1-Zustand
 1: Untergrund; 2: 0,1 Torr CO; 3: 10 Torr CO; Desorption: 4: 0,1 Torr; 5: 0,5hr bei
 Zt gepumpt ($p = 0,003$ Torr);

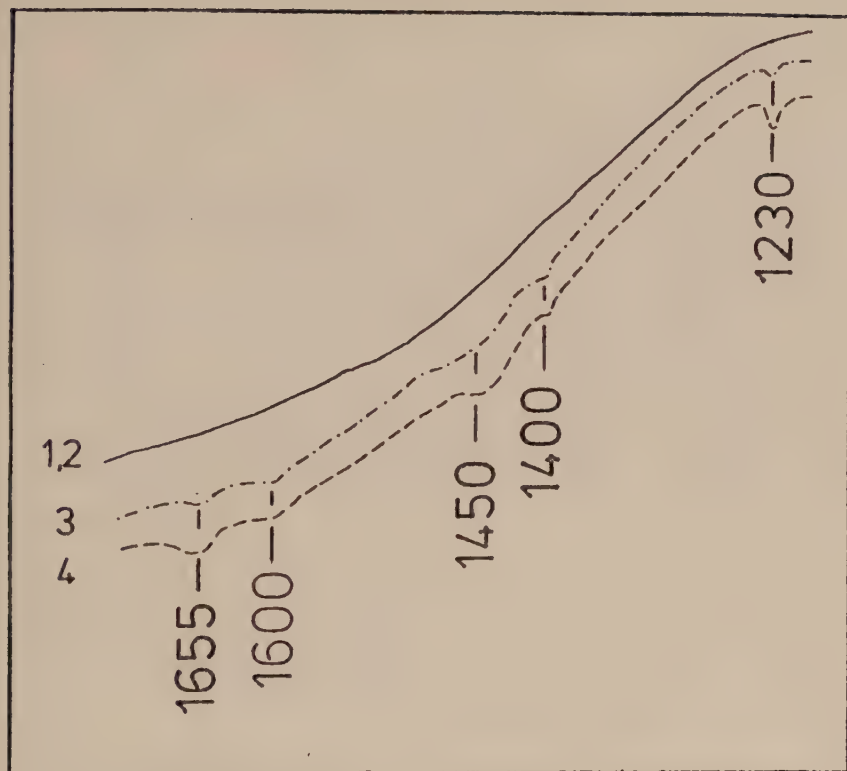


Abb. 6.4.3.1-2: CO-Adsorption an γ -Al₂O₃ im Red2-Zustand
1: Untergrund; 2: 10 Torr CO, nach 3hr;
3: in 10 Torr CO 1hr bei 520K behandelt;
4: Mischung aus 4,1 Torr CO und 0,5 Torr NO

6.4.3.2. NO-Adsorptionsspektren

Unabhängig vom NO-Partialdruck (0,1-20 Torr) sind am Aluminiumoxid nach der Sauerstoffbehandlung in diesem Bereich keine Absorptionsbanden festzustellen. Die Dehydroxylierung des γ -Al₂O₃ bewirkt, daß sich bei höheren NO-Drucken (ab 10 Torr NO) allmählich Banden bei 1600, 1470, 1325 und 1230 cm⁻¹ bilden können (Abb.

6.4.3.2.-1). Die Bildung der Spezies scheint zeitabhängig zu sein, da die Bandenintensitäten (besonders von 1230 cm⁻¹) des Desorptionsspektrums (0,1 Torr NO) gegenüber den Adsorptionsspektren leicht zugenommen hat.

Auch am mit Wasserstoff reduzierten γ -Al₂O₃ werden Banden erst von einem NO-Druck von 10 Torr an langsam erkennbar. (Abb.6.4.3.2.-2). Die Entstehung der Banden bei 1615 cm⁻¹ und 1733 cm⁻¹ ist ebenfalls wieder zeitabhängig. Pumpen bei der Temperatur der IR-Strahlung baut die beiden Banden nicht ab.

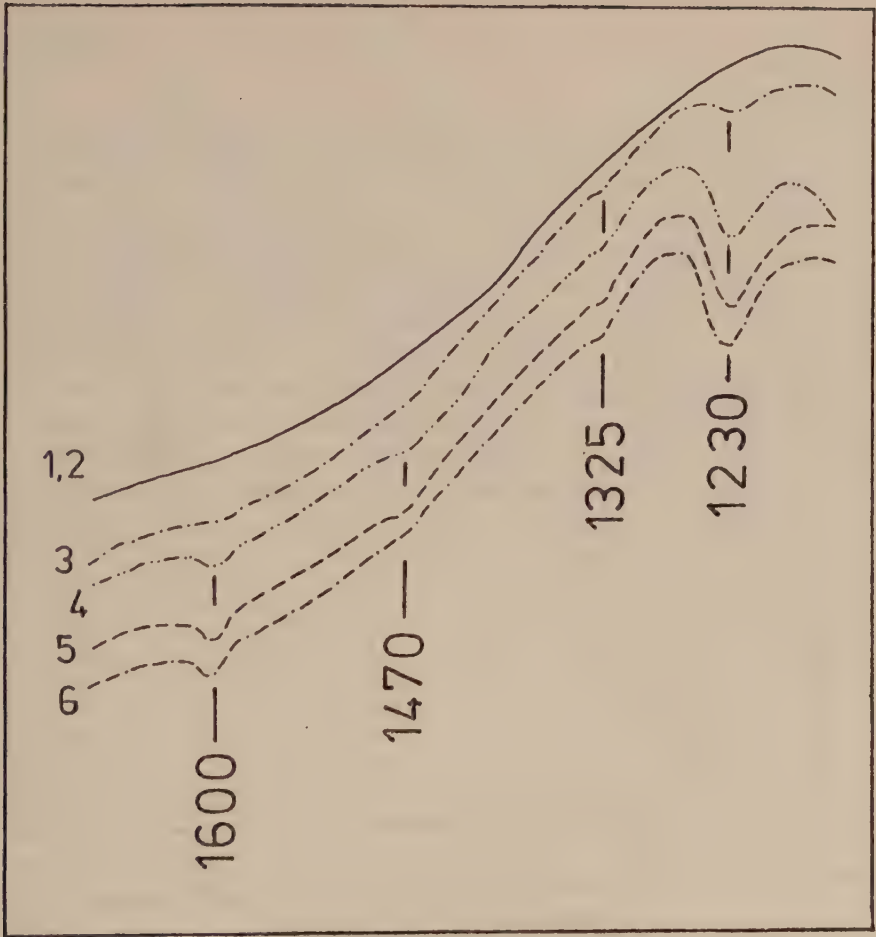


Abb. 6.4.3.2-1: NO-Adsorption an γ -Al₂O₃ im Red1-Zustand
1: Untergrund; 2: 1 Torr NO; 3: 10 Torr NO;
4: 20 Torr NO; Desorption: 5: 0,1 Torr;
6: 0,5hr bei p = 0,002 Torr gepumpt

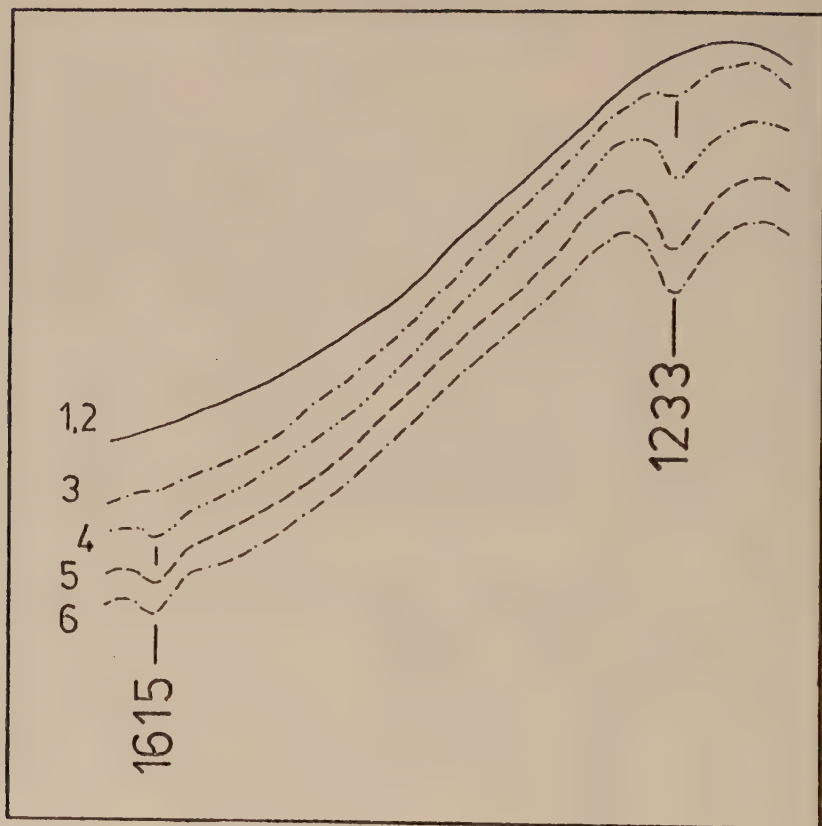


Abb. 6.4.3.2-2: NO-Adsorption an γ -Al₂O₃ im Red2-Zustand
1: Untergrund; 2: 1 Torr NO; 3: 10 Torr NO;
4: 20 Torr NO; Desorption; 5: 0,1 Torr;
6: 0,5hr bei p = 0,001 Torr gepumpt (Zt);

6.4.3.3. NO/CO-Reaktion am γ -Al₂O₃ im Red 2-Zustand

Adsorbiert man NO (1 Torr) am γ -Al₂O₃ im Red-2-Zustand und gibt anschließend 10 Torr CO zu, so entstehen Banden (1645, 1450, 1400 und 1234 cm⁻¹) bei der Temperatur der IR-Strahlung (Abb.6.4.3.3.). Eine dreißig minutige thermische Behandlung bei 245°C bewirkt eine Zunahme der Bandenintensitäten und an der hochfrequenten Flanke der Bande bei 1450cm⁻¹ erscheint eine Schulter bei 1480 cm⁻¹. Die Desorption (30 min bei 10⁻²Torr) hat zur Folge, daß die Intensitäten aller Banden abnehmen, wobei aber keine der Banden völlig verschwindet.

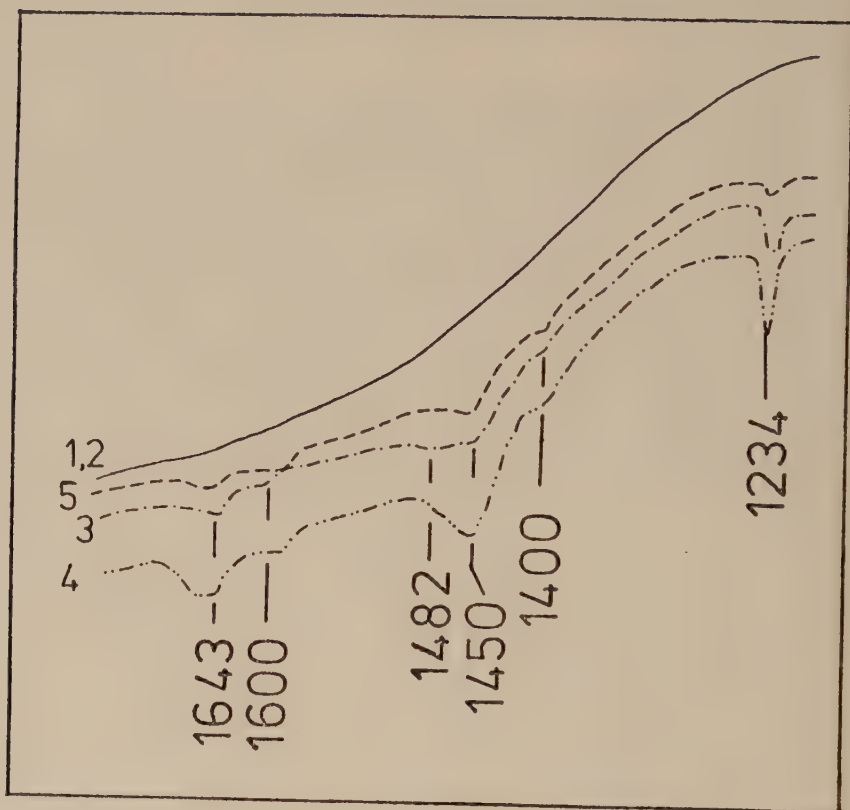


Abb. 6.4.3.3: NO/CO-Reaktion an γ - Al_2O_3 im Red2-Zustand
 1: Untergrund; 2: Zugabe von 1 Torr NO;
 3: Zugabe von 10 Torr NO; 4: 0,5hr bei
 518 K behandelt; 5: 15 min. bei $p = 0,02$
 Torr desorbiert (Zt);

6.4.4. Diskussion der IR-Ergebnisse

6.4.4.1. CO-Adsorption

Der Vergleich von experimentell bestimmten Werten des Dehydroxylierungsgrads zeigt, daß dieser in weit geringerem Maß von der Art des Al_2O_3 als vielmehr von der Ausheiztemperatur bestimmt wird (65-73). Der Wasserverlustkurve eines $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ entnimmt man (74), daß bei der Ausheiztemperatur von 970 K 7,3 Wassermoleküle pro $100 \text{ \AA}^2$ entfernt worden sind. Parkyns (75) kann nach dem Ausheizen eines $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei 1070 K IR-spektroskopisch keine OH-Banden mehr nachweisen. Simuliert man den Dehydroxylierungsprozeß durch eine statistische Methode (Mote Carlo, 93), so entspricht dem Ausheizen bei 940 K im Vakuum ein Dehydroxylierungsgrad von ca. 90%. Das in dieser Arbeit als Trägermaterial eingesetzte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ steht mit den angegebenen Befunden in vollem Einklang. Wie aus der Abbildung 6.4.1.1. hervorgeht, ist neben der Ausheiztemperatur auch die Pumpzeit entscheidend für den Dehydroxylierungsgrad. Nach einer Pumpzeit von 12 Stunden kann die Dehydroxylierung an Hand von IR-Spektren als abgeschlossen angesehen werden. Aufgrund der geringen Intensität der verbleibenden Hydroxylbanden lassen sich Veränderungen in diesem Bereich nur schwer ausmachen. Von dieser Schwierigkeit wird auch an anderer Stelle berichtet (76).

Ebenso können die im Bereich zwischen 1600 und 1400 cm^{-1} auftretenden "Alumina-Banden" sich bei der Bandenbestimmung von Bikarbonat und Karbonat als erschwerend auswirken. Diese Untergrundbanden - beispielsweise bei 1550 und 1470 cm^{-1} (80) oder bei 1560 und 1480 cm^{-1} (82) registriert - können durch Heizen im Vakuum bei 870 K oder in Sauerstoff bei 770 K vollständig und irreversibel abgebaut werden (77, 78). Entsprechend den gewählten Vorbe-

handlungsmethoden erwartet man diese Banden nicht; was durch das Experiment auch bestätigt wird (Abb. 6.4.3.1.-1). Obwohl die CO-Zugabe zum γ -Al₂O₃ nach dem Heizen in Sauerstoff die beschriebenen Veränderungen im OH-Bereich (insbesondere der Abbau der Bande bei 3778 cm⁻¹) hervorruft, werden in Übereinstimmung mit Borello et al. (89) keine Banden unterhalb 2300 cm⁻¹ registriert. Das kann bedeuten, daß die Konzentration der in Sauerstoff gebildeten Zentren für die Adsorption und Oxidation von CO recht gering ist. Diese Vermutung wird durch das CO-Desorptionsspektrum (Abb. 6.4.1.1.) gestützt, das nach einer Pumpzeit von 30 Minuten ($p = 10^{-3}$ Torr) keinen Unterschied zum CO-Adsorptionsspektrum aufweist. In anderen Worten heißt das, daß ein Teil des CO an γ -Al₂O₃ chemisorbiert ist. Eine Reduktion der OH-Gruppendichte durch Heizen im Vakuum (Red 1) erhöht die Konzentration der Adsorptionszentren, was durch das Auftreten der Banden bei 2238, 1790, 1640, 1480 und 1233 cm⁻¹ angezeigt wird. Die geringfügige CO-Druckabhängigkeit der CO-Bande (2230 cm⁻¹) stimmt mit der Beobachtung von Della Gatta et al. (76) überein. Die Ursache für das Ausbleiben einer niederfrequenten CO-Bande (2200-2215 cm⁻¹) ist einerseits in dem relativ niedrig gewählten CO-Druck zu suchen (76) und andererseits erscheint die Registrierung der Bande ohne Ordinaten-Dehnung fast unmöglich. Zumindest kann die σ -Koordination von CO an einer Art der kationischen Zentren als gesichert angesehen werden (74,76). Das Auftreten der Banden bei 1640, 1480 und 1233 cm⁻¹ wird einer Bikarbonatspezies zugeschrieben. Parkyns (82) schlägt folgende Zuordnung vor:

$$1640 \text{ cm}^{-1} = \tilde{\nu}_{\text{CO}}, \text{ antisymm. des } \text{HCO}_3^-$$

$$1480 \text{ cm}^{-1} = \text{symm. } \tilde{\nu}_{\text{CO}} \text{ des } \text{HCO}_3^-$$

$$1233 \text{ cm}^{-1} = \text{C-O-H Deformationsschwingung des } \text{HCO}_3^-$$

Eine OH-Bande des Bikarbonats wird im Fall des γ -Al₂O₃

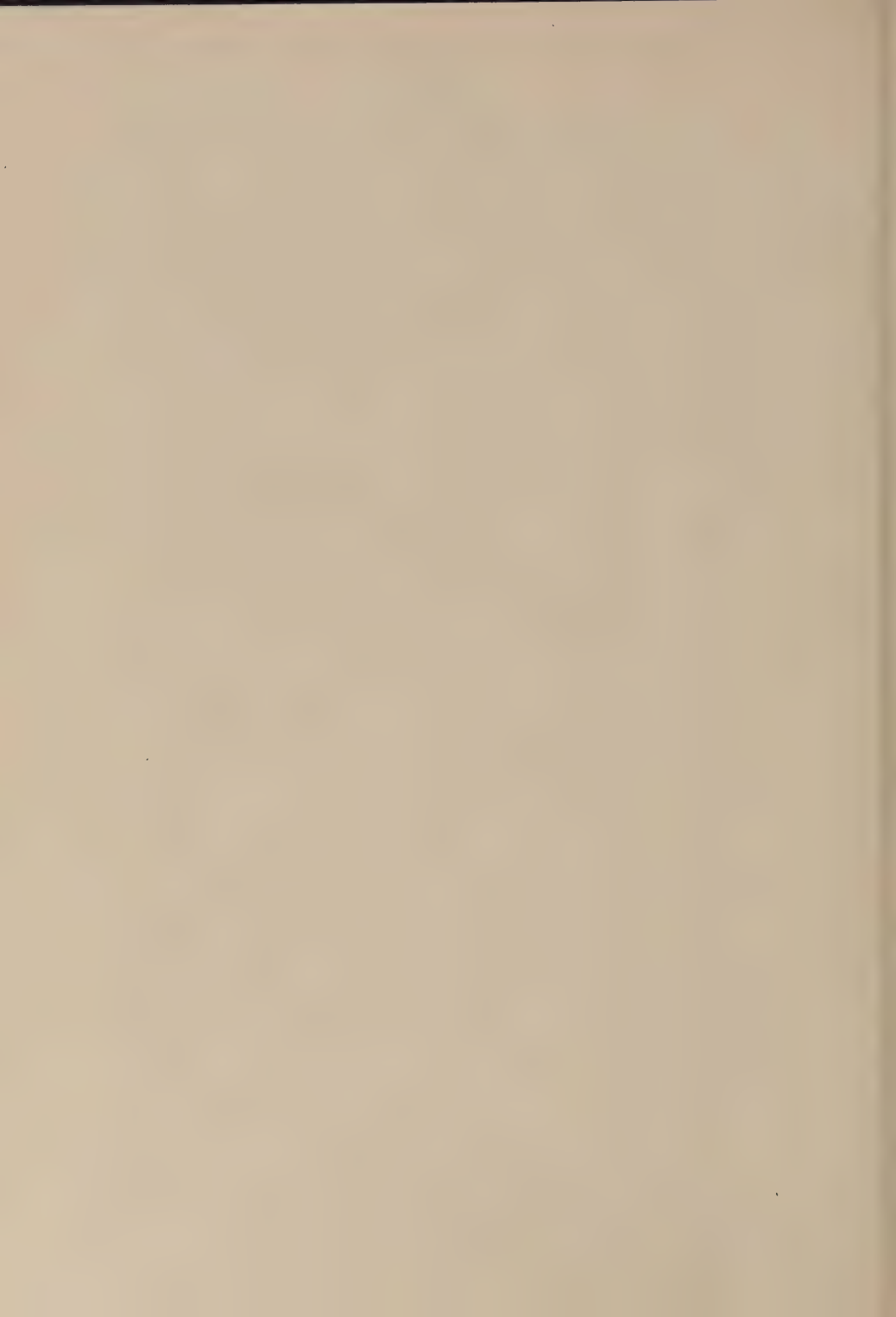
Tabelle 6.4.4.1: Durch CO oder CO₂ an Al₂O₃ hervorgerufene Banden

Dehydratisierungstemp. Phase des Al ₂ O ₃	Adsorptiv	Adsorptionsbanden						Lit.
γ/670 K	CO	3605	2200	1820	1780	1640	1480	1233
γ/1010 K	CO		2203-2215 2238					
/670 K	CO		2200			1620	1590	1380
η/870 K	CO			1830		1630	1470	1230
γ/950 K	CO					1640	1484	1230
γ/773 K	CO	(3620)	2233		1790			1233
++/673 K	CO					1590		
γ/870 K	CO ₂	3605				1595	1452	
η/870 K	CO ₂	3614				1642	1480	1455
γ/670 K	CO ₂	3605	1800			1636	1484	1235
δ/770 K	CO ₂	3615	1820	1780		1640	1480	1233
η/970 K	CO ₂	3620		1790		1645	1490	1240
			1860	1710		1650	1490	1390
			1770					1230
								1200
								1250
								1150

diese Arbeit

+ nach therm. Behandl. in CO

++ Degussa 3258



nicht gefunden, wohl aber bei den Katalysatoren im Ox-Zustand (Abb. 6.5.1.2.-1). Aus der Tabelle (6.4.4.1) entnimmt man, daß in Versuchen verschiedener Experimentatoren CO (beziehungsweise CO₂) in Kontakt mit Al₂O₃ zu Banden vergleichbarer Positionen führt. Zudem wird die Bandenzuordnung von verschiedenen Autoren (74, 83, 84) akzeptiert. Über die Spezies, die Absorptionsbanden um 1800 cm⁻¹ hervorruft, herrscht in der Literatur wenig Übereinstimmung. Die Zuordnung reicht von "organischen" (74) über "anorganische" (81) Karbonate bis zur linearen Struktur vom Typ $\text{Al-O-C} \equiv \text{O}$ oder $\text{Al}=\text{O}-\text{C} \equiv \text{O}$ (82). Die letzte Zuordnung wird in dieser Arbeit bevorzugt, da beim Dehydroxylierungsprozeß die Bildung kationischer Zentren mit nur einem reaktivem Sauerstoff in unmittelbarer Nähe denkbar ist. Das Ausbleiben der symmetrischen Schwingsbande im untersuchten Wellenzahlbereich kann nicht erklärt werden. Ein Unterschied dieser Spezies zu physisorbiertem CO₂ besteht in der Desorbierbarkeit. Erstere läßt sich sowohl nach längerem Pumpen (Abb. 6.4.3.1-1) als auch durch thermische Behandlung bis 370 K nicht restlos abbauen (82). Bei höheren CO-Drucken ($p_{\text{CO}} > 0,1$ Torr) wird eine weitere Bande festgestellt, deren Maximum zwischen 1455 und 1440 cm⁻¹ liegt. Bei Ausheiztemperaturen größer 870 K findet Parkyns (75) bei der CO₂-Adsorption eine Bande bei 1455 cm⁻¹, die er nach dem Vorschlag Nakamotos (85) der Schwingung eines unkoordinierten Karbonations zuschreibt. Für die Bildung eines Karbonations spricht auch die außerordentliche Breite dieser Bande. Parkyns (75) stellte mit dem Erscheinen dieser Bande eine gleichzeitige Verschiebung der Bikarbonatbanden von 1645 nach 1660 cm⁻¹ und von 1490 nach 1530 cm⁻¹ fest. In dieser Arbeit werden weitaus geringere Bandenverschiebungen in gleicher Richtung beobachtet (Abb. 6.4.3.1-1).

Die in den vorangehenden Abschnitten getroffenen Zuordnungen der Banden unter 2000 cm^{-1} setzen die Oxidation des CO stillschweigend voraus. In der Literatur wird von der oxidierenden Fähigkeit des dehydroxylierten Al_2O_3 berichtet (79, 80, 87, 88). Der Vergleich der von CO mit den von CO_2 hervorgerufenen Banden (unter 2000 cm^{-1}) macht diese Eigenschaft des Al_2O_3 sichtbar (Tabelle 6.4.4.1). Der Vollständigkeit wegen soll aber erwähnt werden, daß es auch Autoren gibt, die neben den CO-Banden im Bereich zwischen 2150 und 2250 cm^{-1} keine anderen Banden beobachteten (76, 78, 79). In der Abbildung 6.4.3.1.-1 kommt die rasch ablaufende CO-Oxidation gut zum Ausdruck, da unmittelbar nach der CO-Zugabe die Bikarbonatbanden festgestellt werden. Prinzipiell kann die Reaktion einerseits nach Boudouard ($2\text{ CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) oder andererseits durch eine Sauerstoff enthaltende Spezies bewerkstelligt werden.

Die Oxidation des CO läßt sich verhindern, wenn man Al_2O_3 in Wasserstoff bei höheren Temperaturen behandelt (Abb. 6.4.3.1-2). Weller und Montagna (91) haben die "Reduktion" von Al_2O_3 mit Wasserstoff quantitativ untersucht. Nach deren Reaktionsschema läuft die Reaktion folgendermaßen ab:

Al_2O_3 (Oberfl.) + $\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{ AlO}$ (Oberfl.) + $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
Bei dieser Reaktion wird weniger als ein Prozent der Oberfläche des Al_2O_3 reduziert, wobei ein nichtstöchiometrisches Aluminiumoxid der Zusammensetzung $\text{Al}_{2,9979}\text{O}_3$ entsteht. Bei dem Reduktionsvorgang sollen Zentren entstehen, die sich von den bei der reinen Dehydroxylierung entstehenden unterscheiden (91). Dagegen stellt Parkyns (79) bezüglich der CO-Oxidation an Al_2O_3 zwischen mit Wasserstoff reduziertem Aluminiumoxid und sechs Tage lang bei 670 K dehydroxyliertem Aluminiumoxid keinen Unterschied fest. Unabhängig von der Art der Reduktion lassen sich ein paar Stunden nach der CO-Zugabe die für

das Bikarbonat charakteristischen Banden registrieren. Eine Temperaturerhöhung auf 520 K beschleunigt diesen Prozeß (Abb. 6.4.3.1-2). Da Parkyns (79) zusätzlich fein verteilten Kohlenstoff nachweisen konnte, ist die Beteiligung der Boudouardreaktion (besonders bei höheren Temperaturen) bei der CO-Oxidation als sehr wahrscheinlich anzusehen. Ob dabei die durch σ -Koordination gebundenen CO-Moleküle eine Rolle spielen, bleibt ungeklärt. Die schnell ablaufende CO-Oxidation kann nur in Gegenwart eines "reaktiven" Oberflächensauerstoffs erfolgen, da Zusätze von gasförmigem und/oder adsorbiertem, nicht dissoziiertem Sauerstoff die Oxidation am "reduzierten" Al_2O_3 nur geringfügig beeinflussen (79). Letztendlich ist noch die Zuordnung der Banden bei 1600 und 1400 cm^{-1} zu treffen (Abb. 6.4.3.1-2). Schließt man sich der Zuordnung von Parkyns (75) an, so rühren die Banden von der antisymmetrischen (1600 cm^{-1}) und symmetrischen Schwingung (1400 cm^{-1}) eines einzähnigen Karbonats her.

Aus der Abbildung (6.4.3.3.) geht hervor, daß sich die oxidierende Eigenschaft einer mit Wasserstoff desaktivierten Aluminiumoxidoberfläche durch Adsorption von NO wieder "herstellen" läßt. Offenbar neigt das NO schon bei der Temperatur der IR-Strahlung teilweise zur dissoziativen Adsorption am Al_2O_3 , was durch die rasch folgende CO-Oxidation angezeigt wird.

6.4.4.2 NO-Adsorption

Der Besprechung der NO-Adsorption an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ werden einige allgemeinere Bemerkungen vorangestellt. Schon aufgrund der physiko-chemischen Natur des NO Moleküls gestaltet sich die Deutung der NO-Adsorption an Metalloxiden schwer.

Dabei ist vor allem an die Möglichkeit der Dissoziation, der Bildung von Nitrosonium-, Nitrosyl-, Nitrit- und Nitration sowie an die Fähigkeit der Komplexbildung gedacht. Zur Erforschung dieser Systeme werden hauptsächlich Untersuchungsmethoden wie IR- und ESR-Spektroskopie, Gravimetrie und Volumetrie, TDS (Thermische Desorptionsspektroskopie) und magnetische Suszeptibilitätsmessungen angewendet. Trotz der vielseitigen Beleuchtung der Problematik ist man zu keinem allgemeingültigen Verständnis der Systeme gelangt. Die Ursache ist einerseits in den unterschiedlichen Metalloxiden selbst und andererseits in deren Darstellung, Reinheit und Vorbehandlung zu suchen. Vor diesem Hintergrund und parallel zur besprochenen CO-Adsorption soll die folgende Diskussion der NO-Adsorption an Al_2O_3 gesehen werden.

IR-spektroskopisch läßt sich keine NO-Adsorption/-Chemisorption an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ im Ox-Zustand nachweisen. Dies kann wiederum auf eine zu geringe Konzentration kationischer Zentren oder umgekehrt auf eine zu hohe Konzentration der noch vorhandenen Hydroxylbeziehungsweise Sauerstoffionen zurückgeführt werden. Von Sauerstoff ist bekannt, daß er bezüglich der NO Chemisorption und Zersetzung an Metalloxiden vergiftend wirkt (94,95). Die NO-Adsorption an der dehydroxylierten Aluminiumoxidoberfläche führt zu Spektren (Abb. 6.4.3.2-1 und -2), die außer der Bande um 1230cm^{-1} keine weiteren Gemeinsamkeiten mit den von Parkyns (96) beschriebenen Spektren aufweisen. Zieht man dagegen Parkyns (96) NO_2 -Adsorptionsspektren zum Vergleich heran, so stellt sich eine gute Übereinstimmung bezüglich der Banden um 1600 und 1230 cm^{-1} heraus. Parkyns (96) ordnet diese Banden einem Nitration zu, wobei er zwischen ein- und zweizähligen sowie einem Brücken-Nitrat (an zwei benachbarten Al^{3+} gebunden) unterscheidet. Die Absorptions-

bande der symmetrischen Streckschwingung tritt im Bereich zwischen 1225 und 1240 cm^{-1} auf, während die Positionen der Banden der antisymmetrischen Schwingungen mit 1600 (zweizähniges NO_3^-) bzw. mit 1615 cm^{-1} (Brückennitrat) angegeben wird. Überträgt man die Bandenzuordnungen auf NO an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in den verschiedenen Zuständen, so bildet sich an dehydroxylierten Al_2O_3 (Red 1) ein zweizähniges Nitrat und an dem mit Wasserstoff reduzierten Al_2O_3 (Red 2) ein Brückennitrat. Im Hinblick auf die NO -Adsorption an den Kupferkatalysatoren (Kap. 6.5 und 6.7) muß an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß die Korrelation der Banden um 1600 und 1230 cm^{-1} in Gegenwart von Cu und Ni nicht immer eindeutig gegeben ist. Die Banden bei 1470 und 1325 cm^{-1} (Abb. 6.4.3.2-2) werden in Übereinstimmung mit Field und Hardy (97) und aufgrund der relativ geringen Bandenseparation der antisymmetrischen und symmetrischen Schwingung einem einzähnigen Nitration zugeschrieben.

Die Nitratbildung erscheint keinesfalls abwegig, da sie mit gleicher Untersuchungsmethode auch beispielsweise am System CuO/SiO_2 (9) gefunden wurde. Der Mechanismus der Nitratbildung kann nur mit Hilfe der IR-spektroskopischen Daten nicht weiter geklärt werden. Die vorliegenden Ergebnisse sprechen allerdings für eine Sauerstoffvergiftung, für die Notwendigkeit von kationischen Zentren zur Adsorption sowie für die (zumindest teilweise) dissoziative NO -Adsorption. Das entscheidende Argument für die dissoziative Adsorption liefert die (Bi-)Karbonatbildung (Abb. 6.4.3.3.) in gleichzeitiger Anwesenheit von CO und NO . Zusätzlich kommt die bevorzugte (Bi-)Karbonatbildung gegenüber der Nitratbildung zum Ausdruck. (HCO_3^- -Bande bei 1230 cm^{-1} ist scharf ausgeprägt und unterscheidet sich damit deutlich von der breiten Nitratbande).

6.5. Kupferaluminat

Bevor die Bandenzuordnungen diskutiert werden, soll auf den durch Herstellungsart und Vorbehandlungsbedingungen eingestellten Zustand der Katalysatoren eingegangen werden.

6.5.1.1. Ox-Zustand

Zur Bildung eines Kupferspinells aus CuO und Al_2O_3 sind Temperaturen höher als 973 K notwendig (15,99-102,131). Die Ergebnisse von Pierron et al. (99) zeigen, daß die Bildung von Kupferspinell nach 12hr thermischer Behandlung bei 1073 K fast vollständig abgeschlossen ist. Die Entstehung von CuAl_2O_4 im gesamten Volumen setzt etwa bei 1000 K ein (103). Bei 1000 K beträgt die freie Bildungsenthalpie ΔG_f von CuAl_2O_4 -0,5 kcal/mol (104). Andererseits haben Volumenuntersuchungen gezeigt, daß CuAl_2O_4 bei Temperaturen kleiner 885 K bezüglich CuO und Al_2O_3 instabil ist (105,106). Für die Spinellbildung ist neben dem Parameter der Kalzinierungstemperatur nach Friedman et al. (14) die Beziehung zwischen der Oberflächengröße und der Beladung von größter Wichtigkeit. Vergleicht man einerseits die in dieser Arbeit gewählten Darstellungsbedingungen mit den Literaturdaten und zieht andererseits die Ergebnisse von XPS-(35) und Röntgenbeugungsuntersuchungen (24) heran, dann kann die Bildung des Spinells als gesichert angesehen werden. Die Ergebnisse der optischen Spektroskopie untermauern diesen Sachverhalt (Kap.5). Mit der Bildung des Spinellgitters erhebt sich die Frage nach der Verteilung der Cu^{2+} -Ionen auf Oktaeder- und Tetraederplätze. Friedman et al. (14) stellen eine mit der Zeit zunehmende Konzentration von tetraedrisch koordiniertem Cu^{2+} fest, sofern

die Kalzinierungstemperatur oberhalb 870 K liegt. Letztendlich läßt sich die Kationenverteilung von Volumen- CuAl_2O_4 erreichen (60% tetraedrisch und 40% oktaedrisch koordiniertes Cu^{2+} (14,107). Zum Abschluß der allgemeinen Betrachtung soll noch auf die mit XPS-Untersuchungen (35) nachgewiesene Anreicherung von Kupfer in der Oberfläche hingewiesen werden. Dieses Phänomen ist auch schon mit ISS (108) und SIMS (20) für Kupferaluminat entdeckt worden.

6.5.1.2. CO-Spektrenbeschreibung

Im OH-Bereich unterscheiden sich die Spektren der Kupfer-spinelle bezüglich der Intensität deutlich von denen des Trägermaterials. Nach einer Pumpzeit von 30 Minuten (Enddruck = 10^{-3} Torr) bei 953 K registriert man die in der Abbildung 6.5.1.2.-1 dargestellten Spektren. Die Lage der Bandenmaxima bei 3790, 3775, 3725 und 3694 cm^{-1} unterscheiden sich nur (wenn überhaupt) geringfügig von denen des Trägermaterials. Die Schulter bei 3740 cm^{-1} ist bei der Probe 10CuAl nur noch schwach angedeutet. Die Adsorption von CO führt in diesem Bereich zum Abbau der Bande bei 3775 cm^{-1} , zur Intensitätszunahme der Bande bei 3694 cm^{-1} und zu dem Erscheinen einer neuen Bande bei 3618 cm^{-1} . Die beiden letzten Banden werden mit steigendem CO-Druck intensiver. Die CO-Desorption bei Zellentemperatur und 10^{-2} Torr verursacht keine Veränderungen im Spektrum. Im Bereich zwischen 2500 und 2000 cm^{-1} tritt nach der CO-Adsorption eine asymmetrische, breite Bande auf (Abb. 6.5.1.2.-2). Diese vom CO-Druck abhängige Bande erweist sich bei 10 Torr CO als Doppelbande mit den Bandenmaxima bei 2136 und 2118 cm^{-1} . Die niederfrequente Bande ist die intensivere, was auch bei 0,1 Torr CO zutrifft. Beide Banden lassen sich bei Zellentemperatur durch Pumpen (10^{-3} Torr) vollständig abbauen. Unterhalb 2000 cm^{-1}

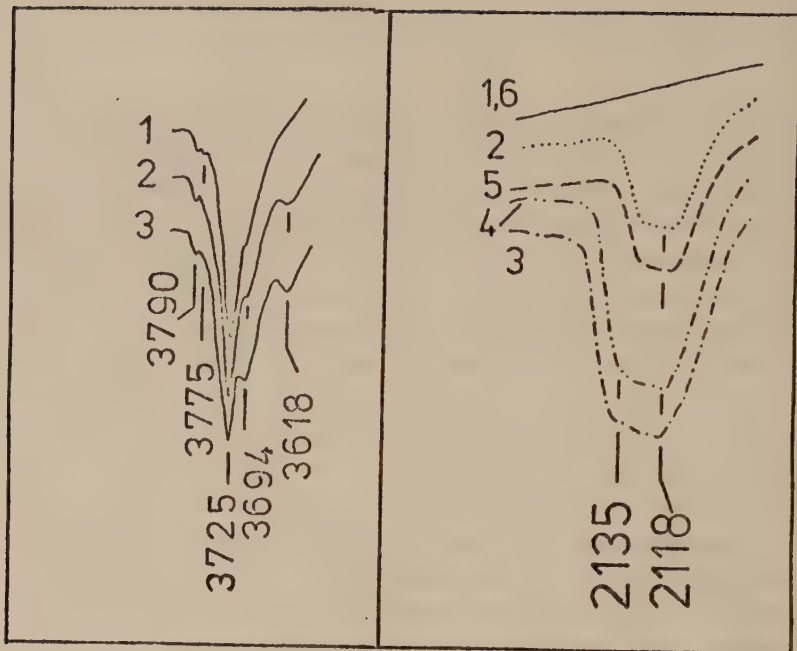


Abb. 6.5.1.2-1: CO-Adsorption an 10CuAl im Ox-Zustand

1: Untergrund; 2: 0,15 Torr CO;

3: 10 Torr CO;

Abb. 6.5.1.2-2: CO-Adsorption an 10CuAl im Ox-Zustand

1: Untergrund; 2: 0,1 Torr CO; 3: 10 Torr

CO; Desorption: 4: 0,17 Torr; 5: 0,01

Torr; 6: 10 min. bei $p = 0,0015$ Torr ge-
pumpt (Zt);

erscheinen nach der CO-Adsorption Banden bei 1655, 1520, 1450 und 1230 cm^{-1} (vgl. Kap. 6.5.3 und 6.7.1). Die maximalen Intensitäten dieser Banden erscheinen bei 10 Torr CO erreicht zu sein. Durch Pumpen (10^{-3} Torr) lassen sich alle Bandenintensitäten stark reduzieren, aber nicht völlig abbauen.

6.5.1.3 Diskussion der CO-Spektren

Obwohl die Vorbehandlungsbedingungen für den oxidierten Zustand des CuAl_2O_4 bei den IR- und XPS (35)- Untersuchungen nicht völlig identisch sind, darf das XPS-Ergebnis (Erhaltung der Spinellphase) auf die IR-spektroskopische Untersuchung übertragen werden. Für das Vorhandensein der Spinellphase nach der Sauerstoffbehandlung und anschließendem Evakuieren bei 953 K (0,5hr) spricht ferner:

- a) Nach der Vorbehandlung ist kein farblicher Unterschied zum unbehandelten Katalysator festzustellen.
- b) Die Struktur der auftretenden OH-Banden bleibt erhalten.

Die Verteilung der Kupferkationen auf Oktaeder- und Tetraederplätze im Spinell wird durch die Adsorption von CO an CuAl_2O_4 mit Hilfe der IR-Spektroskopie "sichtbar" gemacht. Wie man aus Abbildung 6.5.1.2-2 erkennt, trifft dies besonders bei höheren CO-Drucken (10 Torr) zu. Dem CO an tetraedrisch koordiniertem Kupfer wird die niederfrequente Bande (2118 cm^{-1}) zugeordnet, während CO an oktaedrisch koordiniertem Kupfer die Bande bei 2135 cm^{-1} hervorruft.

Wird ein x-wertiges Kation von vier Sauerstoffanionen umgeben (tetraedrische Anordnung), so kompensiert formal jedes Anion $x/4$ der Kationenladung. Bei oktaedrischer Koordination (sechs Liganden) beträgt die formale Kompensation $x/6$. Entfernt man aus den Anordnungen je ein Anion, dann bleibt im tetraedrischen Fall eine deutlich stärker positive Fehlstelle als beim Oktaeder zurück. Besetzt man diese Fehlstellen mit CO-Molekülen, dann

ist mit einer stärkeren elektronischen Störung im CO-Molekül koordiniert am tetraedrischen Kation zu rechnen. Die CO-Schwingung müßte also für CO in tetraedrischer Koordinationssphäre (gegenüber der oktaedrischen) bei höheren Wellenzahlen anzutreffen sein. Diese Erklärung trifft auf die verschiedenen koordinierten Al^{3+} -Ionen im Al_2O_3 zu. Überträgt man diese Betrachtungsweise auf Kupferionen im CuAl_2O_4 und vergleicht sie mit den experimentellen Befunden, so stößt man auf Widersprüche. Die Ergebnisse der diffusen Reflexionsspektroskopie (Kap. 5), die keine oberflächenspezifische Information enthalten, zeigen die durch Nickelzusätze hervorgerufene Verdrängung von Kupferionen auf Tetraederplätze an. Dieses Resultat korreliert mit IR-spektroskopischen Messungen (Kap. 6.7.1.1), die eine Verschiebung des Intensitätsverhältnisses zugunsten der niederfrequenten Bande mit steigender Nickelkonzentration ergeben. Analoge CO-Bandenzuordnungen trafen Borello et al. (89) bei der CO-Adsorption an NiAl_2O_4 . Die Autoren (89) beeinflussen die Nickelionenverteilung in der äußersten Kationenlage durch Variation der Darstellungsbedingungen. Die Nickelspinell Darstellung in trockenem Stickstoff begünstigt die Konzentration von tetraedrischem Nickel. Erfolgt dagegen die Herstellung in Luft, so nimmt die Konzentration von tetraedrischem zugunsten von oktaedrischem Nickel ab. Die von Borello et al. (89) festgestellte Kationenverteilung im Nickelspinell findet durch voneinander unabhängig durchgeführten katalytischen Aktivitätsmessungen (182, 183) Unterstützung. Die Autoren (182, 183) sprechen ebenfalls für eine Bevorzugung von Nickel auf Tetraederplätzen in der äußersten Kationenlage. Somit kann die CO-Bandenzuordnung von Borello et al. (89) als gesichert betrachtet werden ($2190 = \text{Ni}_{\text{tet}}^{2+}$ und $\sim 2215 = \text{Ni}_{\text{oct}}^{2+}$, Angaben in cm^{-1}). Die in dieser Arbeit getroffene CO-Bandenzuordnung wird also durch die Zuordnung von Borello et al. (89) unter-

stützt. Damit sind allerdings die schon erwähnten Widersprüche mit der Theorie noch nicht beseitigt. Möglicherweise spielen das Vorhandensein von d-Elektronen und Polarisierungseffekte eine entscheidende Rolle. Polarisierungseffekte sind umso ausgeprägter, je kleiner die Koordinationszahl ist. Ein CO-Molekül kann sich also einem $\text{Cu}_{\text{tet}}^{2+}$ -Ion mehr nähern als einem $\text{Cu}_{\text{oct}}^{2+}$ -Ion. Dadurch ist ein höherer Überlappingsgrad zwischen den d-Orbitalen des $\text{Cu}_{\text{tet}}^{2+}$ mit dem CO-Molekülorbital möglich.

Die Rückbindung, die die Ladungsdichte im antibindenden Orbital der CO-Bindung erhöht, sollte also bei der Spezies $\text{Cu}_{\text{tet}}^{2+}$ - CO ausgeprägter sein als bei $\text{Cu}_{\text{oct}}^{2+}$ - CO. Demzufolge ist die CO-Schwingung der Spezies $\text{Cu}_{\text{tet}}^{2+}$ - CO bei niedrigeren Wellenzahlen zu erwarten.

Die bei der CO-Adsorption gebildete Bikarbonatspezies tritt bei der wenig dehydroxilierten Oberfläche nur in geringer Konzentration auf. Sehr intensitätsschwache Banden lassen sich bei 3618, 1655 und 1230 cm^{-1} ausmachen. Die Zuordnung ist im Abschnitt 6.4. diskutiert worden und wird hier übernommen. Im Fall des Kupferaluminats wird allerdings die symmetrische Schwingung des HCO_3^- nicht bei 1480 cm^{-1} , sondern bei 1520 cm^{-1} registriert. Zusätzlich gibt es Hinweise für die Bildung eines einzähnigen Karbonations (1445 cm^{-1}). Im Vergleich zum reinen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fällt die leichtere Desorbierbarkeit aller Spezies auf.

Zur Bildung der Bikarbonatspezies scheint vorzugsweise die OH-Gruppe mit Bandenposition bei 3775 cm^{-1} herangezogen zu werden. Folgt man den Überlegungen von Knözinger und Ratnasamy (109), so ist diese OH-Gruppe an ein Al^{3+} -Ion in tetraedrischer Umgebung koordiniert. Gleichzeitig verursacht die CO-Adsorption eine Umverteilung der OH-Gruppen, die durch die Intensitätszunahme der Bande bei 3695 cm^{-1} zum Ausdruck kommt. Einschränkend muß aber gesagt werden, daß geringe Mengen H_2O mit dem CO auf den Katalysator gelangt sein könnten.

6.5.1.4 NO-Adsorption

Unmittelbar nach der NO-Zugabe zur Probe im Ox-Zustand weist das Spektrum (Abb. 6.5.1.4) eine recht intensive Bande bei 1865 cm^{-1} auf, die nicht durch die Adsorption am Trägermaterial (Kap. 6.4.1.3) zustande kommt. Vielmehr dürfte die Ursache dieser Bande in der Koordination von NO an Cu^{2+} zu suchen sein, wobei nicht zwischen Kupfer auf Oktaeder-beziehungsweise Tetraederplätzen unterschieden werden kann. Die Zuordnung (M-NO) dieser Bande beruht auf der Arbeit von Terenin und Roev (132). Die Bandenposition läßt auf eine schwach ausgeprägte Rückbindung und auf eine lineare Struktur des NO-Moleküls schließen. Unter gleichen Versuchsbedingungen entsteht eine weitere Bande (bei 1545 cm^{-1}) die nicht der Wechselwirkung zwischen NO und Trägermaterial zugeschrieben werden kann. Die Bandenposition deutet auf die Bildung eines Nitrat- oder Nitritions an Kupferhin ($\text{Cu}^{2+}\text{-O-NO}_2$ oder $\text{Cu}^{2+}\text{-O-NO}$). Eine eindeutige Zuordnung ist durch das Ausbleiben der symmetrischen Schwingungsbande ($1400\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) unmöglich. Wegen dieser Unsicherheit soll an dieser Stelle der allgemeine Begriff "Anion" eingeführt werden, der sowohl für die Nitrat- als auch die Nitritspezies stehen kann. Nach einer Steigerung des NO-Drucks (10 Torr) werden die vom reinen Trägermaterial her schon bekannten Banden des zweizähligen Nitrats (1600 und 1230 cm^{-1}) ausgeprägter. Eine thermische Behandlung der Probe in NO bei 448 K scheint die Anionenkonzentration auf Kosten der Spezies M-NO zu steigern. Die Spezies M-NO kann als Sauerstoffquelle fungieren, wenn sich NO zersetzt. Beispiele für die heterogene NO-Dissoziation bei Temperaturen auch schon unterhalb 373 K sind in der Literatur (3,9,35,95,98,133) bekannt. Zudem ist die NO-Dissoziation am reinen Trägermaterial erwiesen (Kap. 6.4.4.2). Bei höheren Temperaturen (578 K) wird die Konzentration der Anionen durch Zersetzung reduziert.

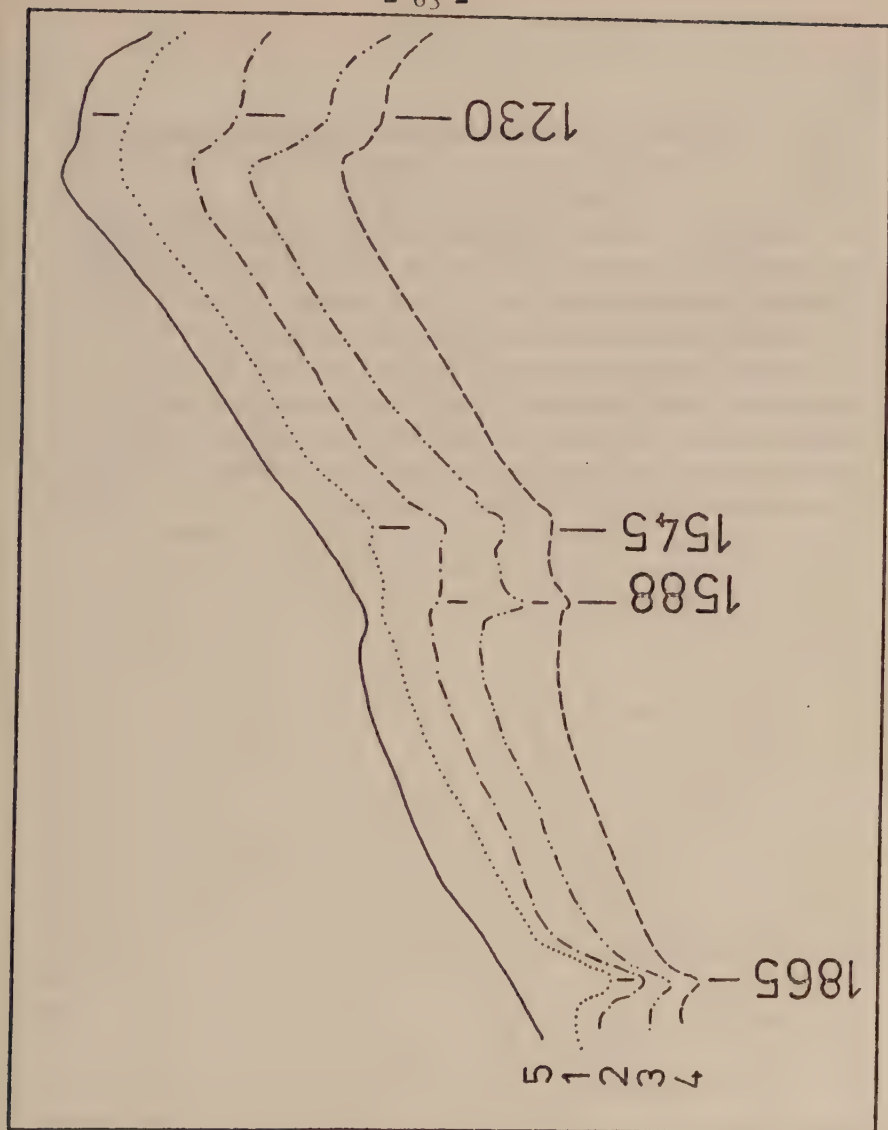


Abb. 6.5.1.4: NO-Adsorption an 10CuAl im Ox-Zustand

1: 1 Torr NO; 2: 10 Torr NO; 3: in 20 Torr
bei 448 K für 0,5hr behandelt; 4: für 0,5hr
bei 578 K behandelt; 5: Desorbiert bis
 $p = 0,016$ Torr (Zt);

Würde neben dem gebildeten Stickstoff auch der Sauerstoff bei dieser Temperatur desorbiert, dann sollte beim Abkühlen auf die Temperatur der IR-Strahlung erneut NO adsorbiert werden. Aufgrund der Intensität der Bande bei 1865 cm^{-1} kann die NO-Readsorption ausgeschlossen werden. Da der Sauerstoff aller Wahrscheinlichkeit nach nicht bei 578 K desorbiert wird, ist er für die Verhinderung der NO-Adsorption verantwortlich. Weiterhin heißt dies, daß Sauerstoff und NO an denselben Zentren adsorbiert werden. Die vergiftende Wirkung des Sauerstoffs bezüglich der NO-Adsorption ist ein schon oft beobachtetes Phänomen (3,95,134).

6.5.2. Red 1-Zustand

6.5.2.1 Einleitung

Von CuO ist bekannt, daß es unter Sauerstoffabgabe bei 479-523 K im UHV zum roten Cu₂O reduziert wird (110,111). Für die Vakuumreduktion von geträgerten CuO findet man in der Literatur nur wenige Anhaltspunkte. Deutlich wird allerdings, daß die je nach Darstellungsart des Systems CuO/Träger auftretende Wechselwirkung beider Komponenten von erstrangiger Bedeutung ist. Faktoren wie Art des Trägermaterials, Konzentration von CuO sowie von Fremationen, Kalzinierungstemperatur und Dauer sowie die Art der Atmosphäre, in die Kalzinierung durchgeführt wird, beeinflussen die Intensität der Wechselwirkung.

Das in dieser Arbeit eingesetzte Kupferaluminat läßt sich trotz der Spinellstruktur schon bei 523 K im UHV zu Cu₂O reduzieren (35). Nach der thermischen Behandlungsdauer von zwei Stunden befindet sich der Katalysator den XPS-Ergebnissen zu folge in einem einheitlichen Zustand. Die Spinellstruktur ist dann aufgehoben und es haben sich sehr kleine Cu₂O-Domänen gebildet. Das unter gleichen Bedingungen hergestellte CuAl₂O₄ von Kremser (28) läßt sich bei 773 K und $P_{O_2} = 10^{-3}$ Torr zu 58% reduzieren (Gravimetrische Messung von Kremser). Dieser Reduktionsgrad dürfte auch für die IR-spektroskopische Untersuchung ($P_{O_2} = 2 \times 10^{-4}$ Torr und $T = 953$ K) einen groben Richtwert darstellen. Die Veränderung des Katalysators bei der Vakuumreduktion ist mit einem Farbwechsel von einem hellen zu einem sehr dunklen Olivgrün begleitet.

6.5.2.2. CO-Spektrenbeschreibung

Nach der Probenvorbehandlung registriert man im OH-Bereich als Untergrund eine breite, sehr intensitätsschwache Bande um 3720 cm^{-1} . Zudem verhindert ein ungünstiger gewordenes Signal/Rausch-Verhältnis die Registrierung schwacher Banden und Schultern. Durch die Adsorption

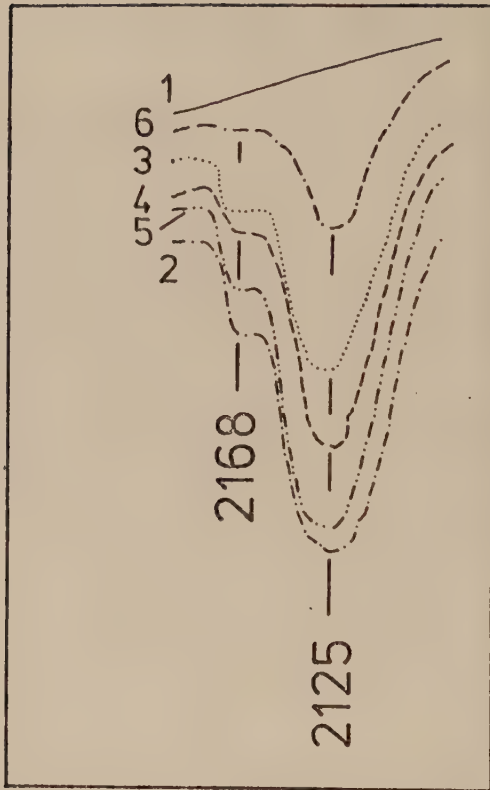


Abb. 6.5.2.2: CO-Adsorption an 10CuAl im Red1-Zustand
1: Untergrund; 2: 0,1 Torr CO; 3: 10 Torr CO;
Desorption: 4: 0,1 Torr; 5: 0,017 Torr;
6: 10 min. bei $p = 0,002$ Torr gepumpt (Zt);

von CO hervorgerufene Veränderungen werden nicht festgestellt.

Im Bereich zwischen 2500 und 2000 cm^{-1} zeigen sich schon bei geringem CO-Druck ($0,1$ Torr) die für den Red 1-Zustand charakteristischen Banden bei 2168 und 2125 cm^{-1} (Abl. 6.5.2.2.). Eine CO-Druckerhöhung auf 10 Torr bewirkt zwar noch das Erscheinen zweier Schultern bei 2135 cm^{-1} und 2112 cm^{-1} , aber sie sind für den Red 1-Zustand nicht kennzeichnend und werden auch nur recht selten registriert. Der durch die Desorption bedingte Abbau der Banden erfolgt nur zögernd. Erst bei einem Druck von 10^{-3} Torr ist die Bande bei 2168 cm^{-1} fast vollständig abgebaut, während gleichzeitig die Bande bei 2125 cm^{-1} immer noch recht intensiv ist.

Unterhalb 2000 cm^{-1} treten schon bei geringem CO-Druck (ab $0,1$ Torr) zwei Banden um 1550 und 1390 cm^{-1} auf (vgl. Abb. 6.5.3.2-3). Die Intensitäten dieser Banden erreichen bei ungefähr 10 Torr CO ihr Maximum. Die Desorption bei Zelltemperatur reduziert zwar die für die Banden verantwortlichen Spezies, aber ein vollständiger Abbau findet nicht statt.

6.5.2.3 Diskussion der CO-Spektren

Die Adsorption von CO an dem Vakuum-reduzierten Katalysator führt im Vergleich zum Katalysator im Ox-Zustand zu einer anderen Bandenstruktur und -lage (Abb. 6.5.2.2). Für die Hauptbande mit dem Maximum um 2125 cm^{-1} wird gemäß den Ausführungen im vorangehenden Abschnitt die Zuordnung von CO an Cu_2O vorgeschlagen. Eine experimentelle Bestätigung dieser Zuordnung war in dieser Arbeit nicht möglich, da die kleine Oberfläche von reinem Cu_2O ($\sim 1\text{ m}^2/\text{g}$) zu wenig CO aufnimmt und es sich somit der Registrierung entzieht. Pearce (129) konnte demgegenüber an Cu_2O CO-Banden in der Nähe von 2130 cm^{-1} feststellen. Das Auftreten der beiden Schultern bei 2135 und 2112 cm^{-1} bei erhöhtem CO-Druck (10 Torr) konnte einerseits als Hinweis auf eine immer noch in geringer Konzentration vorhandene Spinellphase und andererseits auf schon weiter als Cu_2O reduzierte Domänen oder auf Kupfermetall in Wechselwirkung mit dem oxidischen Träger verstanden werden. Generell ist es bei den dicht nebeneinander liegenden Maxima (2135 , 2125 , 2118) ein Problem, mehrere gleichzeitig in (stark) unterschiedlicher Konzentration vorliegende Phasen zu registrieren.

In Übereinstimmung mit anderen Autoren (9,112) schreibt man dem Auftreten der Bande bei 2168 cm^{-1} der Spezies M-CO^{6+} zu. Wie das Desorptionsspektrum zeigt, wird diese Spezies wieder leicht abgebaut.

Für die fast vollständige Aufhebung des Spinells spricht die nicht mehr vorhandene Bandenstruktur im OH-Bereich. Die sehr intensitätsschwache Bande um 3725 cm^{-1} deutet prinzipiell die Gegenwart von OH-Gruppen in geringer Konzentration an und somit eventuell noch vorliegende Spinellphase. Ein weiteres Indiz für die sehr geringe Konzentration von OH-Gruppen ist das Ausbleiben der Banden für die Bikarbonat-Spezies (vgl. Abb.6.5.3.2-3).

Im Bereich unterhalb 2000 cm^{-1} werden zwei Banden bei 1570 und 1390 cm^{-1} beobachtet, die gemäß den Ausführungen im Kapitel "Trägermaterial" der antisymmetrischen und symmetrischen Schwingung eines einzähnigen Karbonations zugeordnet werden. London und Bell (9) haben bei der Untersuchung des Systems CuO/SiO_2 mit CO eine Bande bei 1565 cm^{-1} registriert, die sie einer Carboxylat-Spezies zuschrieben. Das Auftreten dieser Spezies kann in dieser Arbeit weder bestätigt noch ausgeschlossen werden, aber die Positionen für die antisymmetrische und symmetrische COO-Streckschwingung stimmen mit den Angaben von Hair (1580 - 1560 cm^{-1} und 1400 - 1350 cm^{-1}) gut überein (vgl. Tab. 6.4.4.1).

6.5.2.4 NO-Adsorption

Nach den Ausführungen im vorangehenden Abschnitt 6.5.2.3 liegen nach der Vakuumreduktion Cu_2O , Al_2O_3 und Spinellphase nebeneinander vor. Gandhi und Shelef (13) zeigten, daß im Temperaturbereich zwischen 300 und 413 K Cu_2O NO nur in geringen Mengen (wenn überhaupt) adsorbiert. Dem Adsorptionsprozeß überlagert sich die Oxidation von Cu^+ zu Cu^{2+} , das NO leichter adsorbiert. Tatsächlich ist die Konzentration der Spezies M-NO (1870 cm^{-1}) nach der ersten NO-Zugabe (Abb. 6.5.2.4) kleiner als am Katalysator im Ox-Zustand (vgl. Abb. 6.5.1.4). Die etwas verschobene Lage des Bandenmaximums und die Asymmetrie der Bande deuten weitere Veränderungen beim Übergang vom Ox- zum Red 1-Zustand an. Die breite, zentrale Bande (1870 cm^{-1}) mag von der NO-Adsorption an Kupfer im Spinell und im CuO herühren, das durch die Oxidation des Cu_2O entsteht. Die Schulter bei 1845 cm^{-1} könnte durch die Adsorption von NO an Cu_2O entstehen, was durch die etwas ausgeprägtere Rückbindung und damit niedrigere Wellenzahl unterstützt wird. Zudem wird eine Bande mit sehr geringer Intensität

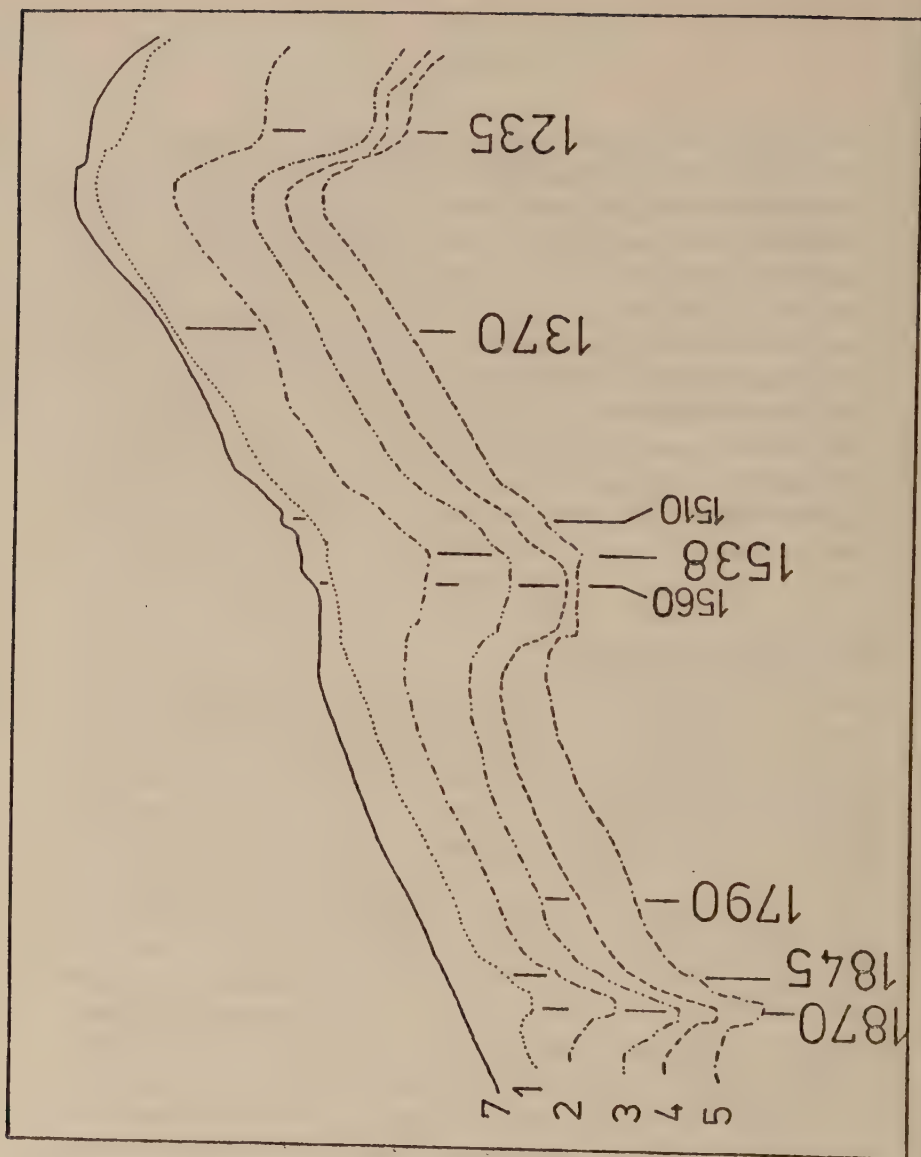


Abb. 6.5.2.4: NO-Adsorption an 10CuAl im Red1-Zustand und thermische Behandlung
 1: 1 Torr NO; 2: 10 Torr NO; 3: 20 Torr NO;
 für je 0,5hr behandelt bei 4: 443 K;
 5: 643 K; 6: bis zu $p = 0,018$ Torr desorbiert (Zt);

bei 1790 cm^{-1} beobachtet, die möglicherweise der Spezies M^+-NO^- zugeschrieben werden kann. Mit steigendem NO -Druck und zunehmender Kontaktzeit wird mehr Cu_2O zu CuO oxidiert, was durch die Intensitätszunahme der Bande bei 1870 cm^{-1} bei gleichzeitiger Intensitätsabnahme von 1845 cm^{-1} angedeutet wird. Eine thermische Behandlung der Probe in NO bei 443 K erhöht die Konzentration der Anionen ($1550, 1230\text{ cm}^{-1}$) auf Kosten der Spezies $\text{M}-\text{NO}$. Dabei scheint in besonderem Maß NO an Cu_2O verbraucht zu werden, da es einerseits als Oxidationsmittel fungieren kann und zum anderen dissoziiert. Zersetzt man die Nitrats (Nitrite) thermisch bei höheren Temperaturen (643 K), dann vergiftet nichtdesorbierter Sauerstoff die Oberfläche (vgl. 6.5.1.4). Dennoch werden nach dem Abkühlen auf die Zelltemperatur durch NO -Readsorption die Existenz von Cu^{2+} und Cu^+ nachgewiesen. Das Vorhandensein der Cu^+ -Ionen wird durch die Untersuchung des Systems $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ von Gandhi und Shelef (13) untermauert, da die Autoren nur eine 40 - 60% Oxidation der gesamten Cu^+ -Ionen bei Raumtemperatur feststellten.

Von den Banden unterhalb 1700 cm^{-1} sollen insbesondere die bei 1510 cm^{-1} und 1370 cm^{-1} hervorgehoben werden, da sie für den Red 1-Zustand charakteristisch sind (ebenso bei den Mischkatalysatoren). London und Bell (135) registrierten ebenfalls eine Bande bei 1510 cm^{-1} , wenn von SiO_2 geträgertes Kupfer einer NO -Atmosphäre ausgesetzt wurde. Sie trafen die Zuordnung zu gunsten eines Nitrats ohne dabei die Oxidationszahl des Kupfers näher zu bestimmen. Aufgrund der experimentellen Befunde wird die Oxidationszahl + 1 vorgeschlagen. Die Bande bei 1370 cm^{-1} könnte durch die symmetrische Schwingung des Nitrats verursacht werden. Die verbleibenden Banden unterhalb 1700 cm^{-1} sind von der Diskussion in den Kapiteln 6.4.4.1 (1600 und 1235 cm^{-1}) und 6.5.1.3 (10 CuAl ; $\sim 1540\text{ cm}^{-1}$) her bekannt.

6.5.3 Reduktion in Kohlenmonoxid

6.5.3.1 Allgemeiner Teil

Die Reduktion des roten Cu_2O mit CO erfolgt schneller als die Umsetzung von CuO . Die Reaktion setzt bei beiden Kupferoxiden zwischen 383 und 403 K ein (113-115). Handelt es sich um hochgeglühte Proben, dann sind Temperaturen von 473 - 573 K für die Reduktion erforderlich.

Auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ geträgertes CuO (Kalzinierungstemperatur 773 K) wird von CO bei 523 K zu Cu_2O und Cu reduziert (99). Dagegen stellten Gandhi und Shelef (13) bei der Reduktion von $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Kalzinierungstemperatur 923 K) in einer Mischung aus 10% CO und 90% CO_2 bei 723 K nach acht Stunden nur Cu_2O fest. Das in dieser Arbeit verwendete CuAl_2O_4 wird ab Temperaturen höher als 373 K in CO reduziert (35). Ein reproduzierbarer Endzustand wird erst bei 773 K erreicht. Nach Ertl et al. (35) sollen sich dann sehr kleine Kupferteilchen gebildet haben, die keine zusammenhängende Metallschicht darstellen.

6.5.3.2 Beschreibung der Versuchsdurchführung und der CO-Spektren

Auf den OH-Bereich braucht in diesem Kapitel nicht weiter eingegangen zu werden, da er keine neuen Erkenntnisse liefert.

Die Reduktion des Katalysators ausgehend entweder vom Ox- oder vom Red 1-Zustand mit CO wird auf zwei Wegen durchgeführt:

- A) Nach Beendigung der Probenvorbehandlung setzt man die Probe einer einmaligen Zugabe von 2 Torr CO aus. Nach einer thermischen Behandlung von 30 Minuten bei einer bestimmten Temperatur wird das Spektrum

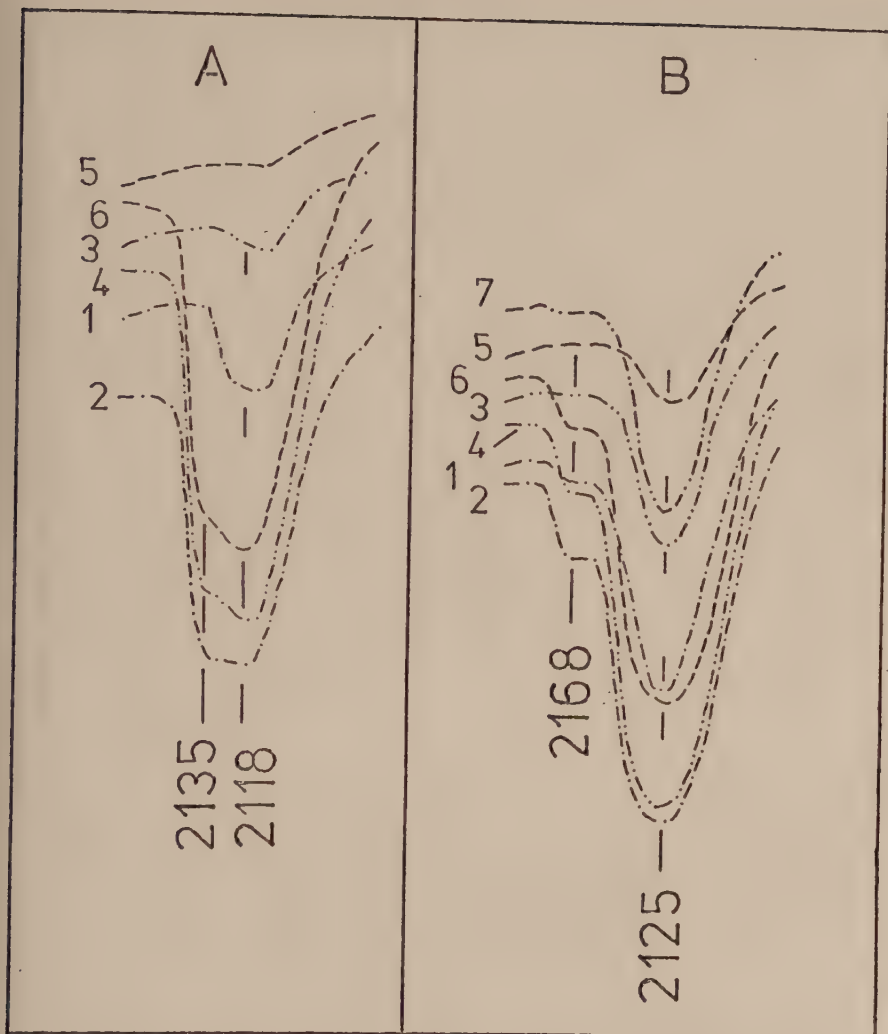


Abb. 6.5.3.2-1: Reduktion in CO der Probe 10CuAl im A) Ox-Zustand und B) Red1-Zustand
 1: in 2 Torr CO bei 443 K für 0,5 hr behandelt und bei gleicher Temp. bis $p = 0,017$ Torr desorbiert; 2: Zugabe von 2 Torr CO; 3: für 0,5 hr bei 513 K behandelt und anschließend desorbiert bis $p = 0,017$ Torr; 4: Zugabe von 2 Torr CO; 5: für 0,5 hr bei 583 K behandelt und desorbiert ($p = 0,017$ Torr); 6: Zugabe von 2 Torr CO; 7: Desorption bis $p = 0,017$ Torr (Zt);

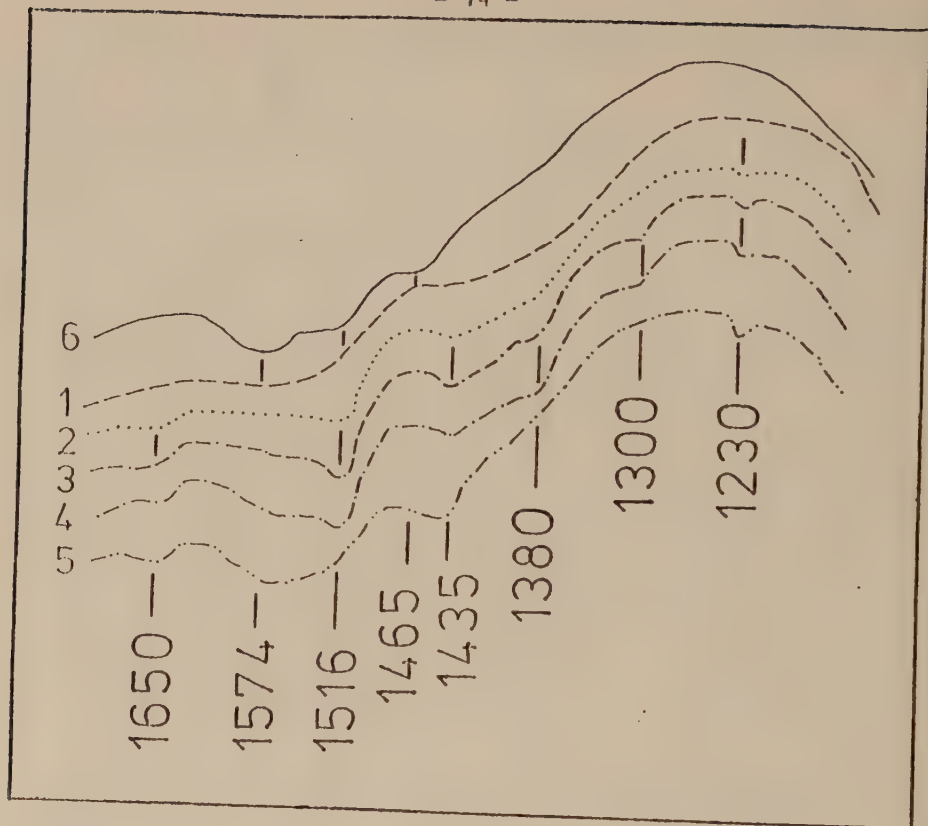


Abb. 6.5.3.2-2: CO-Reduktion der Probe 10CuAl im Ox-Zustand
 1: 2 Torr CO; 2: für 0,5hr behandelt bei
 443 K; 3: bei 513 K; 4: bei 573 K;
 5: bei 643 K; Desorption bis $p = 0,016$ Torr
 (Zt);

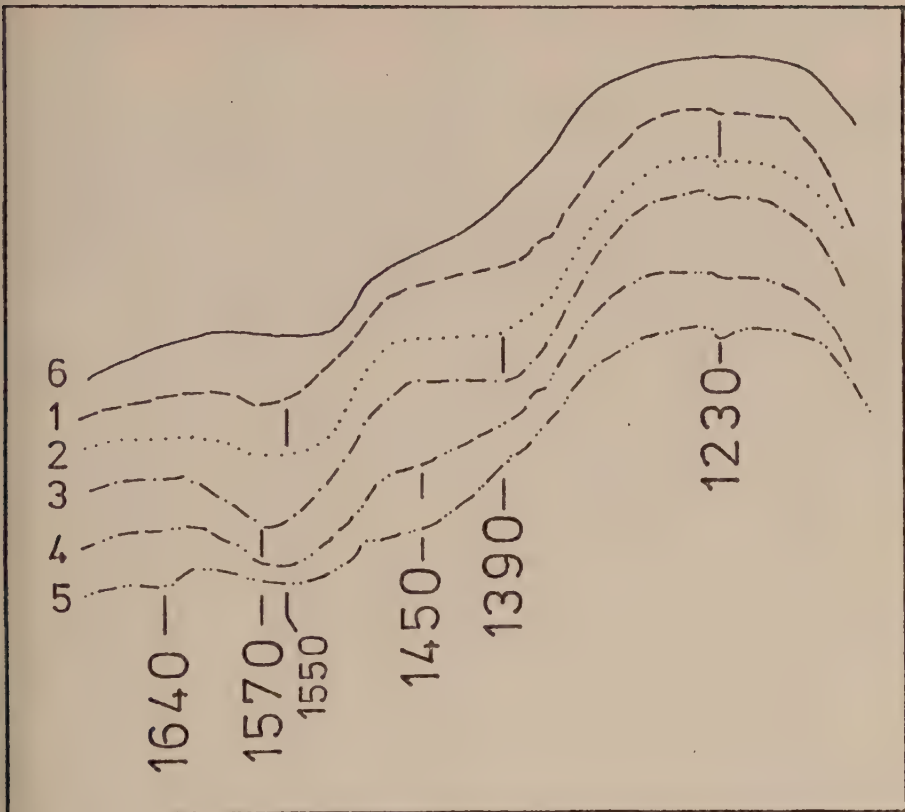
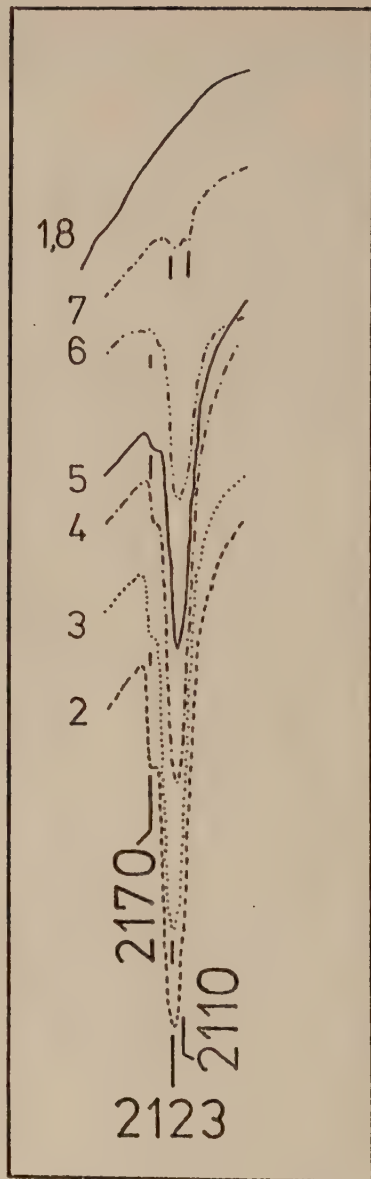


Abb. 6.5.3.2-3: CO-Reduktion der Probe 10CuAl im Red1-Zustand
1: 2 Torr CO; 2: für 0,5hr behandelt bei
448 K; 3: bei 513 K; 4: bei 718 K;
5: bei 953 K; 6: Desorption bis $p = 0,016$
Torr (Zt);

Abb. 6.5.3.2-4:
CO-Reduktion von 10CuAl im
Red1-Zustand
1: Untergrund; 2: 2 Torr CO;
für 0,5hr therm. behandelt bei
3: 443 K; 4: 513 K;
5: 583 K; 6: 718 K;
7: 953 K;
Desorption bis $p = 0,016$ Torr
(Zt);



aufgenommen. Anschließend reduziert man bei der nächst höheren Temperatur.

- B) Nach einer thermischen Behandlung von 30 Minuten bei einer bestimmten Temperatur entfernt man bei der gleichen Temperatur die CO-Gasphase. Die Registrierung des Spektrums schließt sich an. Bei Zellentemperatur gibt man erneut 2 Torr CO zu und nimmt das Spektrum auf. Danach behandelt man die Probe bei der nächst höheren Temperatur und der Zyklus beginnt von vorne.

Betrachtet man zuerst die Reduktion der Probe im Ox-Zustand (Abb. 6.5.3.2-1), so erkennt man, daß das Intensitätsverhältnis der Banden bei 2135 und 2118 cm^{-1} nach einer thermischen Behandlung bei 443 K gegenüber der CO-Adsorption bei Zellentemperatur (Kap. 6.5.1.2) näherungsweise unverändert bleibt. Erst durch das Tempern bei 513 K wird das Intensitätsverhältnis zugunsten der Bande bei 2118 cm^{-1} verschoben. Dabei muß darauf hingewiesen werden, daß bis zu dieser Temperatur die Intensitäten beider Banden zugenommen haben. Nach dem Tempern bei der nächst höheren Temperatur (583 K) sind die Intensitäten beider Banden reduziert und die Bande bei 2135 cm^{-1} beginnt in eine Schulter an der hochfrequenten Flanke der Bande bei 2118 cm^{-1} überzugehen. Der Vollständigkeit halber soll die mit steigender Temperatur zunehmende CO-Desorbierbarkeit erwähnt werden. Diese Ergebnisse werden durch Reaktionsführung A bestätigt, und es zeigt sich, daß noch eine CO-Bande um 2120 cm^{-1} mit geringer Intensität nach dem Tempern bei 953 K vorhanden ist (nicht dargestellt). Unter 2000 cm^{-1} wird eine Spektrenfolge gezeigt (Abb. 6.5.3.2-2), die von der Probe im Ox-Zustand nach einer 2-ständigen Pumpzeit ausgeht. Nach dem Tempern der Probe in CO (443 K) werden Banden bei 1655 , 1516 , 1435 und 1230 cm^{-1} registriert. Davon nehmen die Intensitäten der Banden bei 1516 und 1435 cm^{-1} mit steigender

Temperatur der thermischen Behandlung besonders zu. Nach dem Tempern bei 513 K deutet sich die Bildung einer weiteren Bande um 1560 cm^{-1} an. Wie das Desorptionsspektrum zeigt, liegt das Maximum dieser Bande bei 1574 cm^{-1} . Daneben bleiben nur die Banden bei 1530 und 1435 cm^{-1} erhalten.

Behandelt man die vakuumreduzierte Probe gemäß Versuchsführung A (Abb. 6.5.3.2.-4), dann beobachtet man die Intensitätsabnahmen der Banden bei 2123 und 2170 cm^{-1} mit steigender Temperatur der thermischen Behandlung. Die Intensitätsabnahme der Bande bei 2170 cm^{-1} erfolgt rascher. Hervorzuheben ist das Erscheinen einer Bande bei 2110 cm^{-1} (nach dem Tempern bei 953 K), die schon in Form einer Schulter nach der Behandlung bei 720 K angedeutet ist. Versuchsführung B führt bei diesem Redox-Zustand zu keinen weiteren Erkenntnissen.

Unter 2000 cm^{-1} werden die für den Red 1-Zustand charakteristischen Banden um 1550 und 1390 cm^{-1} mit steigender Temperatur der thermischen Behandlung intensiver (Abb. 6.5.3.2.-3). Das Tempern bei 718 K läßt die Banden breiter und intensitätsschwächer werden. Zusätzlich deuten sich weitere Banden bei 1645, 1450 und 1230 cm^{-1} an, deren Intensitäten bei Tempern bei 953 K steigen. Während der Desorption (10^{-2} Torr) werden die neu gebildeten Spezies wieder abgebaut.

6.5.3.3 Diskussion der CO-Spektren

Reduktionsversuche mit CO sind an Katalysatoren sowohl nach der Sauerstoffbehandlung als auch nach der Vakuumbehandlung durchgeführt worden. In beiden Fällen ist ein beginnender Farbwechsel nach grauschwarz bei Temperaturen oberhalb 620 K zu beobachten.

Die CO-Aufnahme des Katalysators im Ox-Zustand ist nach einer thermischen Behandlung oberhalb von 440 K gesteigert (Abb. 6.5.3.2.-1). Dies kommt durch die Intensitätszunahme der für die Spinellphase charakteristischen Banden zum Ausdruck. (Übereinstimmung mit gravimetrischen Messungen). Dabei verschiebt sich das Verhältnis von CO an $\text{Cu}_{\text{tet}}^{2+}$ zu $\text{Cu}_{\text{Oct}}^{2+}$ zugunsten von $\text{Cu}_{\text{tet}}^{2+}$. Ob der Verschiebung der Maxima der Desorptionsspektren zu niederen Wellenzahlen hin eine Bedeutung im Sinne einer Reduktion beizumessen ist (bis 585 K) oder ob es sich um einen Konzentrationseffekt handelt, kann nicht eindeutig geklärt werden. Da die thermische Behandlung in CO für Katalysatoren im Ox-Zustand im OH-Bereich und unterhalb von 2000 cm^{-1} keine neue Information liefert, soll an dieser Stelle die Spektrfolgenfolge eines in Sauerstoff behandelten Katalysators, der anschließend zwei Stunden anstelle von 20 Minuten im Vakuum bei 953 K getempert wurde, erörtert werden. Aus der Abb. 6.5.3.2-2 geht hervor, daß der eingestellte Zustand zwischen dem oxidierten und vakuumreduzierten Zustand anzusiedeln ist (Bildung von HCO_3^- und CO_3^{2-}). Aus dieser Spektrfolgenfolge gewinnt man Erkenntnisse über die sonst sehr breite Bande um 1550 cm^{-1} . Tatsächlich setzt sie sich aus den beiden Banden bei 1570 und 1516 cm^{-1} zusammen. Letztere ist die in Gegenwart von unkoordiniertem Karbonat zu höheren Wellenzahlen hin verschobene symmetrische Schwingung von HCO_3^- . Die zweite Bande bei 1570 cm^{-1} setzt sich wahrscheinlich aus der antisymmetrischen Schwingung des einzähnigen Karbonats sowie einem von London und Bell (9) vorgeschlagenen Karboxylation zusammen. Für die Existenz des Karboxylations spricht, daß diese Bande in Abwesen-

heit der symmetrischen Schwingung des einzähnigen Karbonations auftritt.

Die thermische Behandlung eines im Vakuum reduzierten Katalysators mit CO (Abb. 6.5.3.2-1 und -4) ergibt aufgrund der Abnahme der Bandenintensität der Bande bei 2125 cm^{-1} , daß eine weitere Reduktion erfolgt (Verbrauch des CO). Während sich bei Temperaturen unterhalb 620 K keine gravierenden Veränderungen feststellen lassen, so muß spätestens bei höheren Temperaturen wegen des Erscheinens der Bande bei 2110 cm^{-1} auf die Bildung von "metallischem Kupfer" geschlossen werden. Diese Zuordnung wird zwar auch von verschiedenen Autoren (117, 118) getroffen, aber bei der Reduktion mit H_2 liegt die Bande für metallisches Kupfer bei 2097 cm^{-1} (Kapitel 6.5.4). Der Wellenzahlunterschied bringt den vielleicht unterschiedlichen Dispersionsgrad und/oder die unterschiedliche Metallpartikelgröße (130) zum Ausdruck. Bemerkenswert ist noch die mit steigender Temperatur kontinuierlich abnehmende Konzentration der Spezies $\text{M-CO}^{\delta+}$ (2168 cm^{-1}). Im Bereich zwischen 2000 und 1000 cm^{-1} nehmen zunächst die Konzentrationen des einzähnig koordinierten Karbonats (1550 und 1390 cm^{-1}) und des Karboxylations mit steigender Behandlungstemperatur zu (Abb. 6.5.3.2-3). Bei hohen Temperaturen (718 K) nehmen die Konzentrationen dieser Spezies ab und die Bildung des Bikarbonats (1645 , 1520 , 1230 cm^{-1}) und des unkoordinierten Karbonats (1450 cm^{-1}) setzt ein. Diese beiden Spezies werden bei der Desorption (10^{-2} Torr) leicht abgebaut, während besonders das einzähnige Karbonat erhalten bleibt.

6.5.4 Red 2-Zustand

6.5.4.1 Allgemeiner Teil

Mit Wasserstoff wird Cu_2O schneller reduziert als CuO .

Die Reaktion setzt für beide Kupferoxide bei 408 - 428 K ein (113,119,120) und führt zum Element. Takeuchi et al. (121) berichten von Cu_2O als Zwischenprodukt bei der Reduktion von CuO mit H_2 bei einer Temperatur von 553 K. Demgegenüber wird $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (bei 723 K in Luft kalziniert) in H_2 bei 473 K ohne nachweisbare Bildung von Cu_2O direkt zum Metall reduziert (122). Voge und Atkins (122) schließen aber in Übereinstimmung mit Haase et al. (123) die Bildung von Cu_2O unter anderen Reduktionsbedingungen nicht aus. Bemerkenswert ist die Feststellung der Autoren (122), daß 28% des Cu^{2+} bei einem vorliegenden CuAl_2O_4 leichter als der Rest zu reduzieren ist. Pritchard et al. (124) berichten ebenfalls von einem erhöhten Widerstand gegen die vollständige Reduktion sobald mehr als 5 wt % CuO auf Al_2O_3 vorhanden sind. Wolberg (15) äußert aufgrund seiner Ergebnisse die Vermutung, daß das Trägermaterial (in diesem Fall $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) die vollständige Reduktion verhindern könnte (Kalzinierungstemperatur 773 K). Die gleiche Tendenz zeigen Kremers (28) Reduktionsversuche an CuAl_2O_4 (nach gleicher Vorschrift hergestellt), das bei einer Temperatur von 953 K in Wasserstoff zu 71% reduziert wird. Den XPS-Ergebnissen (35) von dem in dieser Arbeit eingesetzten CuAl_2O_4 zufolge, ist zur vollständigen Reduktion der Kupferionen (innerhalb der Informations-Tiefe) eine einstündige Behandlung in H_2 bei 623 K ausreichend. Danach sollen wie bei der CO-Reduktion sehr kleine Teilchen hochdispersen Kupfers vorliegen.

6.5.4.2 CO-Soektrenbeschreibung

Die Wasserstoffbehandlung der Probe wirkte sich im Vergleich zur Vakuumreduktion im OH-Bereich nur geringfügig aus. Die breite Bande um 3720 cm^{-1} erscheint höchstens noch intensitätsschwächer.

Im untersuchten Wellenzahlbereich zwischen 4000 und 1000 erscheinen nach der CO-Adsorption an den H_2 -reduzierten Proben Banden nur zwischen 2090 und 2150 cm^{-1} (Abb. 6.5.4.2). Dabei tritt nach der ersten CO-Zugabe (0,1 Torr) die Bande bei 2136 cm^{-1} am intensivsten auf. Eine Druckerhöhung auf 10 Torr zeigt die Existenz zweier weiterer Banden bei 2118 und 2097 cm^{-1} . Durch Pumpen weiterer Banden bei 2118 und 2097 cm^{-1} . Durch Pumpen bei Zelltemperatur läßt sich die Bande bei 2097 cm^{-1} leicht abbauen, während dies bei den verbleibenden Banden erst bei einem Desorptionsdruck von 10^{-3} Torr möglich ist.

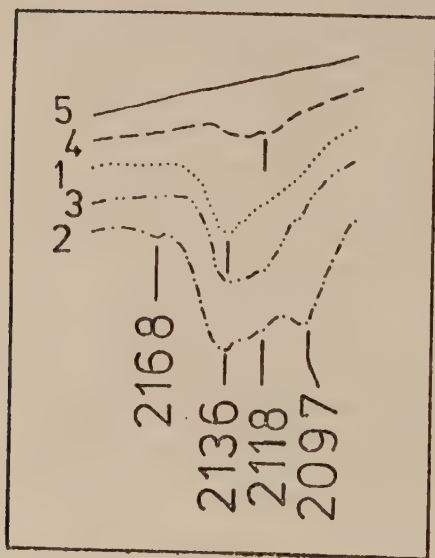


Abb. 6.5.4.2: CO-Adsorption an 10CuAl im Red2-Zustand
 1: 0,1 Torr CO; 2: 10 Torr CO; Desorption.
 3: 0,1 Torr; 4: 0,017 Torr; 5: 5 min. gepumpt bei $p = 0,0011$ Torr (Zt);

6.5.4.3 Diskussion der CO-Spektren

Der nach der Reduktion in Wasserstoff schwarze Katalysator adsorbiert CO, das die Banden bei 2136, 2118 und 2097 cm^{-1} verursacht (Abb. 6.5.4.2). Aufgrund der vorausgegangenen Erörterungen wird vorgeschlagen, daß die Spinellphase unter den Reduktionsbedingungen nicht restlos aufgehoben wird und somit die beiden Banden CO an $\text{Cu}_{\text{oct}}^{2+}$ und $\text{Cu}_{\text{tet}}^{2+}$ zugeordnet werden. Gegenüber den in den vorangehenden Kapiteln dargestellten CO-Adsorptionsspektren ist jetzt das Verhältnis der Bandenintensitäten gerade umgekehrt. Die CO-Adsorption an metallischem Kupfer (2097 cm^{-1}) kommt erst bei erhöhtem CO-Druck (10 Torr) zur Geltung. Diese Zuordnung soll durch die in Tabelle (6.5.4.3) zusammengestellten Daten für Kupfer in den unterschiedlichsten System untermauert werden.

Tabelle 6.5.4.3: Beobachtete Bandenlagen von CO an Cu

Probe	(cm^{-1})	Lit.
Cu-Film	2103 cm^{-1}	125
Cu/ Al_2O_3	2108 cm^{-1}	124
Cu/ SiO_2	2110 cm^{-1}	117
Cu/ Al_2O_3 (aufgedampft)	2106 cm^{-1}	124
Cu-Einkristall (211)	2100 cm^{-1}	124
Cu-Einkristall (311)	2102 cm^{-1}	124
Cu-Einkristall (755)	2098 cm^{-1}	124
Cu-Film (dick)	2092 cm^{-1} 2105	126

Das Auftreten von Cu_2O in geringer Konzentration (2168 und 2125 cm^{-1}) erklärt sich durch die relativ lange Pumpzeit von 70 Minuten (vergl. Kapitel 6.5.5).

Die mit Wasserstoff reduzierten Katalysatoren weisen weder OH-Gruppen noch für die Bildung von Karbonationen notwendigen Sauerstoff auf.

6.5.4.4. NO-Adsorption

Aus der Abb. 6.5.4.4 entnimmt man, daß metallisches Kupfer von NO (1 Torr) nur langsam oxidiert wird (1870 cm^{-1}) und NO als Molekül auch nur verhalten adsorbiert wird (1750 cm^{-1}). Diese Wellenzahl legt die Bildung der Spezies $\text{M}^{\delta+} - \text{NO}^{\delta-}$ nahe, wodurch gegenüber dem gasförmigen NO eine Lockerung der N-O-Bindung gegeben ist. Der anschließende Dissoziationsprozeß setzt Sauerstoff frei, der ein benachbartes Kupferatom oxidieren kann. Die Dissoziation und die Oxidation dürften etwas rascher als die Bildung der Spezies $\text{M}^{\delta+} - \text{NO}^{\delta-}$ ablaufen, da sie nur bei erhöhtem NO-Druck und dann auch nur für kurze Zeit registrierbar ist. Allen Anschein nach oxidiert NO das metallische Kupfer direkt zum Cu^{2+} . Die Existenz von Cu^{2+} wird durch das Erscheinen der Nitratbande bei 1532 cm^{-1} untermauert (vergl. Kap. 6.5.2.4).

Neben den aus dem Kapitel Trägermaterial bekannten Banden (1588 und 1230 cm^{-1}) wird eine neue Bande bei 1559 cm^{-1} beobachtet. Sie dürfte ebenfalls von einem Stickstoff/Sauerstoff-Komplex verursacht werden. Eine thermische Behandlung der Probe in NO bei 443 K erhöht die Konzentration der Anionen und die der Spezies $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}$ (1870 cm^{-1}). Also läuft die Oxidation des Kupfers erwartungsgemäß bei erhöhter Temperatur zu einem höheren Prozentsatz ab.

Steigert man die Temperatur auf 500 K , dann zersetzen sich die Anionen. Der nicht desorbierte Sauerstoff blockiert Zentren, die für die NO-Adsorption benötigt werden. Demzufolge nimmt die Konzentration der Spezies $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}$ auch ab.

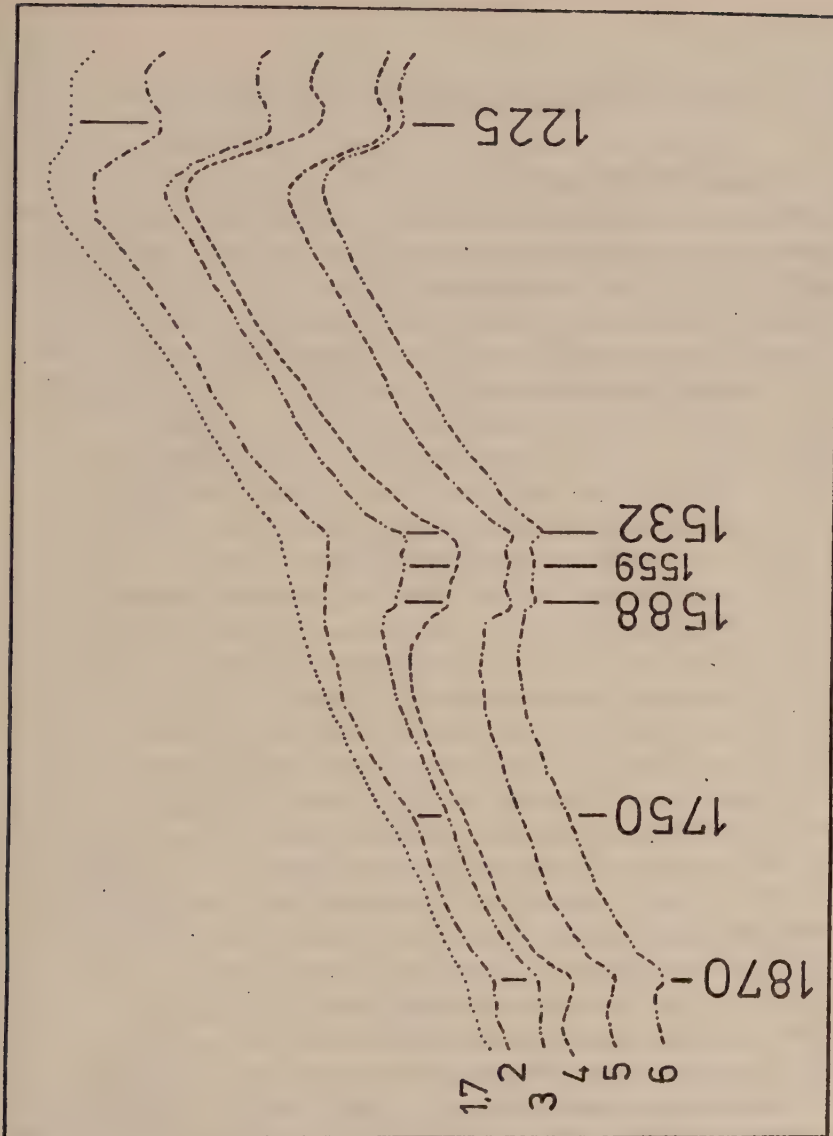


Abb. 6.5.4.4: NO-Adsorption an 10CuAl im Red2-Zustand und thermische Behandlung

- 1: Torr NO; 2: 10 Torr NO; 3: 20 Torr NO;
für je 0,5hr thermisch behandelt bei
4: 443 K; 5: 503 K; 6: 583 K;
7: Desorption bis $p = 0,02$ Torr (Zt);

6.5.5 Reoxidation in Luft oder Sauerstoff

6.5.5.1 Allgemeiner Teil

Im Temperaturbereich zwischen 573 K und 1273 K führt die Oxidation von metallischem Kupfer zu Mischoxiden aus Cu_2O und CuO (128). Bei geträgertem Cu auf Al_2O_3 setzt die Oxidation in Luft oder Sauerstoff unterhalb von 423 K ein und läuft anfangs rasch ab (122). Zur vollständigen Oxidation muß die Temperatur auf 623 K gesteigert werden. Pierron et al. (99) berichten von der Bildung einer Cu_2O -Phase, die durch die Behandlung von $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Luft bei 523 K entsteht. Eine "gross defect" Struktur des Cu_2O der Zusammensetzung $\text{CuO}_{0,67}$ wurde von Wieder und Czanderna (127) bei der Oxidation eines Cu-Films (aufgedampft) in 100 Torr O_2 und einer Temperatur zwischen 373 und 473 K entdeckt. Diese Modifikation ist in O_2 bis 473 K und im Vakuum ($2 \cdot 10^{-8}$ Torr) bis 623 K stabil. Eine interessante Entdeckung machte Wolberg und Roth (15) bei der Oxidation des Systems $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in 400 Torr O_2 bei 773 K. In Abwesenheit von Wasserdampf ist nach einer Oxidationsdauer von 15 h $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ hauptsächlich das Endprodukt. Demgegenüber entsteht in Gegenwart von Wasserdampf CuAl_2O_4 . Die Reoxidation des Systems $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ von Ertl et al. (35) mit O_2 oder NO erfolgt innerhalb weniger Minuten bei 473 K. Zur Rückbildung der Spinellphase sind Temperaturen höher als 673 K für mindestens 1,5-2 Stunden notwendig. Bei zu kurzer Reoxidationsperiode oder zu niedrigen Temperaturen liegt neben der Spinellphase noch CuO vor. Nach der vollständigen Reoxidation unterscheidet sich das System in Struktur und Oberflächenzusammensetzung nicht von dem vor der Reduktion.

6.5.5.2 Beschreibung der Versuchsdurchführung und der CO-Spektren

Die Reoxidation der H_2 -reduzierten Proben wird in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks und der Reoxidationsdauer untersucht. Es werden zwei Versuchsführungen angewandt:

- A) Die Pumpzeit nach der Reduktion beträgt 20 oder 70 Minuten oder 13 Stunden bei $P_{O_2} \approx 10^{-4}$ Torr und $T = 953$ K. Bei einem Sauerstoffpartialdruck von ca. 10^{-3} Torr wird bei gleicher Temperatur 12 Stunden lang behandelt.
- B) Die H_2 -reduzierte Probe wird in 100 Torr O_2 bei 953 K 13 Stunden lang reoxidiert. Anschließend entfernt man den Sauerstoff binnen 20 Minuten.

An die beiden Versuchsführungen A und B schließt sich die Adsorption von CO an.

Beträgt die Pumpdauer 20 Minuten, so führt die CO-Adsorption zu den für den Red 2-Zustand charakteristischen Banden bei 2137, 2119 und 2096 (Abb. 6.5.5.2-1). Eine Verlängerung der Pumpzeit (70 Minuten) hat die Verschiebung der Banden von 2096 nach 2098 cm^{-1} zur Folge. Gleichzeitig deuten sich zwei weitere Banden bei 2170 und 2125 cm^{-1} an. Zudem sind alle Banden weniger scharf ausgeprägt. Eine 13stündige Behandlungsdauer ($P_{O_2} = 2 \times 10^{-4}$ Torr) verursacht die Verschiebung der Bande von 2098 nach 2110 cm^{-1} und die neu hinzugekommenen Banden bei 2170 und 2125 cm^{-1} erscheinen intensiver. Zu einer völlig anderen Bandengestalt gelangt man, wenn während der 12 stündigen Behandlungszeit der Sauerstoffpartialdruck 10^{-3} Torr beträgt. Dann registriert man wieder die für den Red 1-Zustand charakteristischen Banden bei 2170 und 2125 cm^{-1} (vgl. Kap. 6.5.2.2). Die CO-Adsorption an in 100 Torr O_2 reoxidierten Proben führt zu Spektren, die denen am Katalysator im Ox-Zustand gleichen

(Abb. 6.5.5.2-2). Es sind nur die Intensitäten der beiden Banden bei 2135 und 2118 cm^{-1} größer und

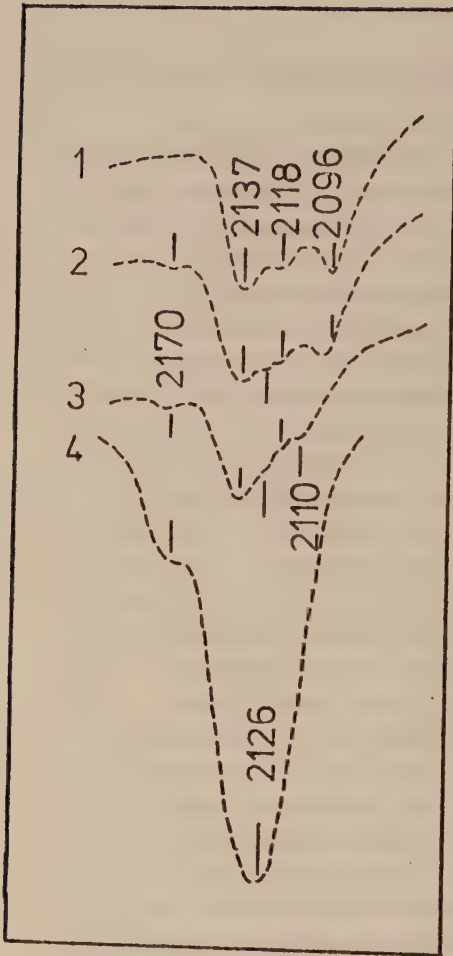


Abb. 6.5.5.2-1:

Reoxidation von 10CuAl in
Abhängigkeit von Zeit und
Sauerstoffpartialdruck bei
953 K

1: 20 min.; $P_{O_2} = 10^{-4}$ Torr

2: 70 min.; $P_{O_2} = 10^{-4}$ Torr

3: 13hr; $P_{O_2} = 10^{-4}$ Torr

4: 12hr; $P_{O_2} = 10^{-3}$ Torr

es sind jeweils 10 Torr
CO adsorbiert

das Intensitätsverhältnis dieser Banden liegt stärker auf der Seite der niederfrequenten Bande.
Die Banden unter 2000 cm^{-1} ($1655, 1524, 1455$ und 1232 cm^{-1}) sind für den Ox-Zustand charakteristisch (Abb. 6.5.5.2-3). Es muß aber festgehalten werden, daß die Intensitäten geringer als die von denselben Spezies herrührenden Banden am Katalysator im Ox-Zustand sind. Außerdem werden zwei Banden bei 1600 und 1310 cm^{-1} registriert, die am reinen Trägermaterial auch beobachtet werden. Bei erhöhtem CO-Druck (10 Torr) findet man andeutungsweise eine Bande um 1550 cm^{-1} (1400 cm^{-1}). Die CO-Desorption bei 10^{-2} Torr führt zum Untergrundspektrum.

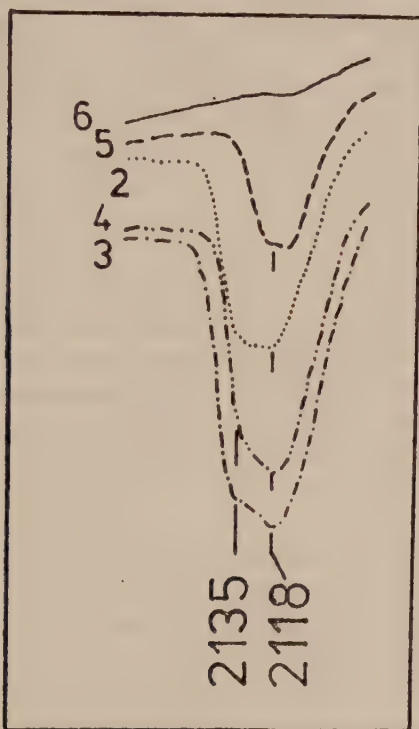


Abb. 6.5.5.2-2: CO-Adsorption an 10CuAl im Reox-Zustand
2: 0,1 Torr CO; 3: 10 Torr CO; Desorption
4: 0,1 Torr; 5: 0,017 Torr; 6: 10 min.
bei $p = 0,0015$ Torr gepumpt (Zt);

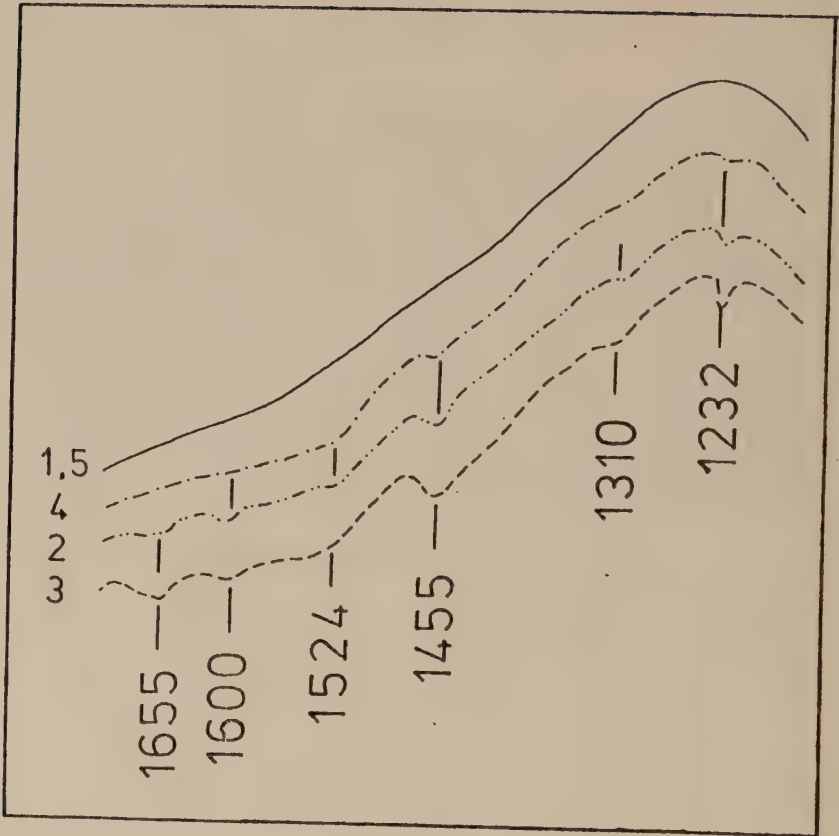


Abb. 6.5.5.2-3: CO-Asorption an 10CuAl im Reox-Zustand
1: Untergrund; 2: 0,1 Torr CO; 3: 10 Torr CO; Desorption: 4: 0,017 Torr;
5: 10 min. bei $p = 0,002$ Torr gepumpt (Zt);

6.5.5.3 Diskussion der CO-Spektren

In der vorangestellten Zusammenstellung von Daten fehlen Hinweise auf die Oxidation von $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei geringem P_{O_2} -Druck. Der Einfluß des Sauerstoffpartialdrucks und die Behandlungsdauer auf den Zustand des in Wasserstoff reduzierten Katalysators ist in der Abb. 6.5.5.2-1 dargestellt. Die CO-Adsorption nach 20 Minuten Pumpzeit bei 953 K zeigt neben der Spinellphase nur noch Cu. Da der Druckendwert noch nicht ganz erreicht ist, kann man davon ausgehen, daß die Probe noch nicht mit Sauerstoff wieder in Berührung gekommen ist. Dagegen kommt der Katalysator während einer Pumpzeit von 70 Minuten mit O_2 ($\sim 10^{-4}$ Torr) durch Diffusion in Kontakt. Neben der Spinellphase liegt dann auch Cu_2O vor. Zusätzlich wird eine geringe Verschiebung zu höheren Wellenzahlen hin der Bande von CO an Cu registriert. Eine verlängerte Kontaktzeit (13h) mit O_2 bewirkt eine weitere Verschiebung dieser Bande (2110 cm^{-1}). Auf die Schwierigkeit der Zuordnung dieser Bande aufgrund von IR-Messungen wurde schon in den Kapiteln 6.5.2.3 und 6.5.3.3 hingewiesen. Es zeichnet sich aber ab, daß beim Übergang von Cu zu Cu_2O eine nichtstöchiometrische Phase mit abnehmender Konzentration an Cu wahrscheinlich sind. Will man die Existenz des metallischen Kupfers stärker zum Ausdruck bringen, dann rührt die Bandenverschiebung von der zunehmenden Zahl der CO-Adsorptionszentren her, die einem Sauerstoff (am Metall adsorbiert) direkt benachbart ist. Bemerkenswert ist aber auch, daß nach 13 h Kontaktzeit mit O_2 ($\sim 10^{-4}$ Torr) keine größeren Konzentrationen an Cu_2O auftreten, während dies bei der Reduktion von CuAl_2O_4 unter gleichen Bedingungen der Fall ist. Eine Steigerung der Cu_2O -Konzentration wird durch eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks um den

Faktor 10 erreicht. Die Farbe des Katalysators bleibt dabei schwarz.

Mit der Rückbildung der Spinellphase in 100 Torr O_2 bei 953 K (Abb. 6.5.5.2-2) erhält der Katalysator seine ursprüngliche Farbe (hell olivgrün) zurück. Der Grund für die allgemein erhöhte Bandenintensität und dem zugunsten von CO an Cu_{tet}^{2+} verschobenen Intensitätsverhältnis im Vergleich zum Ausgangsmaterial (Ox-Zustand) ist im unterschiedlichen Dehydroxylierungsgrad zu suchen. Das letzte Ergebnis stellt den direkten Beweis für die im Kapitel 6.5.1 geäußerte Vermutung dar, daß die OH-Gruppen an Cu_{tet}^{2+} schwerer zu desorbieren sind und somit die Spektren (Abb. 6.5.1.2.-2) ein verfälschtes Bild vom Verhältnis Cu_{oct}^{2+} zu Cu_{tet}^{2+} geben.

6.6. Nickelaluminat

6.6.1 Ox- und Red 1-Zustand

6.6.1.1 Allgemeiner Teil

Die Reaktion zwischen NiO und Al_2O_3 scheint schon bei relativ niedrigen Temperaturen einzusetzen. Während Ng und Hercules (136) eine Temperatur von 673 K angeben, sprechen LoJacono et al. (41) von einer beginnenden Bildung eines Oberflächenspinellen bei 723 K. Für die Bildung des Spinells im Volumen sind Temperaturen zwischen 973 und 1173 K notwendig (101, 102). Die freie Bildungsenthalpie ΔG_f des NiAl_2O_4 beträgt $-5,2 \text{ kcal/mol}$ (137). Nickel zeigt im Spinell eine starke Bevorzugung für Oktaederplätze und zählt somit zu den gemischten oder fast vollständig inversen Spinellen (138-140). LoJacono et al. (41) zeigen, daß die Verteilung der Nickelionen auf Oktaeder- und Tetraederplätze in einem Oberflächenspinell von der Nickelkonzentration, ebenso wie in starkem Maß auch von der Art des Al_2O_3 und von der Atmosphäre, in der die Kalzinierung durchgeführt wird, abhängt. Sofern die Nickelkonzentration unterhalb von 20 % des stöchiometrischen Wertes bleibt, trifft man ungefähr 25% der Nickelionen auf Tetraederplätzen an (139). Die Auswertung von Suszeptibilitätsmessungen nach der Methode von LoJacono et al. (41) ergibt für das in dieser Arbeit eingesetzte NiAl_2O_4 , daß sich knapp 7% der Ni^{2+} auf Tetraederplätzen befindet.

6.6.1.2 CO-Spektrenbeschreibung und Diskussion

Das Nickelaluminat verursacht im Vergleich zum reinen Trägermaterial eine Veränderung im Hydroxylbereich (Abb.6.6.1.2-1). Durch den Einbau der Nickelionen hat sich das Intensitätsverhältnis der Banden bei 3790 und

3775 cm^{-1} umgekehrt, das heißt, letztere ist weniger intensiv als die höherfrequente Bande. Zusätzlich ist die Bande um 3740 cm^{-1} weniger gut auszumachen.

Die CO-Adsorption an NiAl_2O_4 nach der Sauerstoffbehandlung ruft im untersuchten Bereich zwischen 4000 und 1000 cm^{-1} keine Veränderung hervor. Dieses experimentelle Ergebnis steht mit der Beobachtung von Gandhi und Shelef (141) im Einklang, die schon bei $T \sim 413\text{ K}$ die adsorbierte CO-Menge als vernachlässigbar klein bestimmten. Ebenso berichten Gravelle und Teichner (142), daß die CO-Adsorption mit steigender Temperatur abnimmt.

Eine Steigerung der Pumpzeit auf 15h bei 953 K (Red 1-Zustand) läßt unter Beibehaltung der Struktur der OH-Banden die Intensität dieser Banden in gleichem Maß leicht abnehmen (Abb. 6.6.1.2-1). Die Dehydroxylierung erscheint gegenüber dem reinen Trägermaterial deutlich erschwert. Nach XPS-Untersuchungen (35) findet eine Reduktion der Nickelkationen im UHV bei erhöhter Temperatur bis etwa 780 K nicht statt, und somit kann die Existenz der Spinellphase nach der Vakuumbehandlung als gesichert angesehen werden.

Außer dem Erscheinen einer schwachen breiten Bande bei 2190 cm^{-1} ruft die Adsorption von CO im gesamten Wellenzahlbereich ($4000 - 1000\text{ cm}^{-1}$) keine weitere Veränderung hervor (Abb. 6.6.1.2-2). Wegen der leichten Desorbierbarkeit bei der Temperatur der IR-Strahlung dürfte CO reversibel gebunden sein. Nach der Berechnung von Politzer und Kasten (143) kann die Bande der Spezies $\text{Ni}^{+1.67}\text{-C-O}$ zugeordnet werden. Während O'Neill und Yates (90) die Bande zwischen 2170 und 2190 cm^{-1} den CO an einen Sauerstoffatom ($\text{O}_{\text{surf.-CO}}$) zuschrieben, zog schon 1956 Eisches et al. (144) die Möglichkeit der CO-Adsorption an Ni^{2+} (2193 cm^{-1}) in Betracht. In der neueren Literatur (89, 151) wird Eischens Zuordnung unterstützt und darüberhinaus schlagen Borello et al. (89) die tetraedrische

Koordination des Ni^{2+} vor.

In Übereinstimmung mit Morrow und Moran (160) werden bei der CO-Adsorption an der Probe im Ox- und Red 1-Zustand keine (Bi-) Karbonate gefunden.

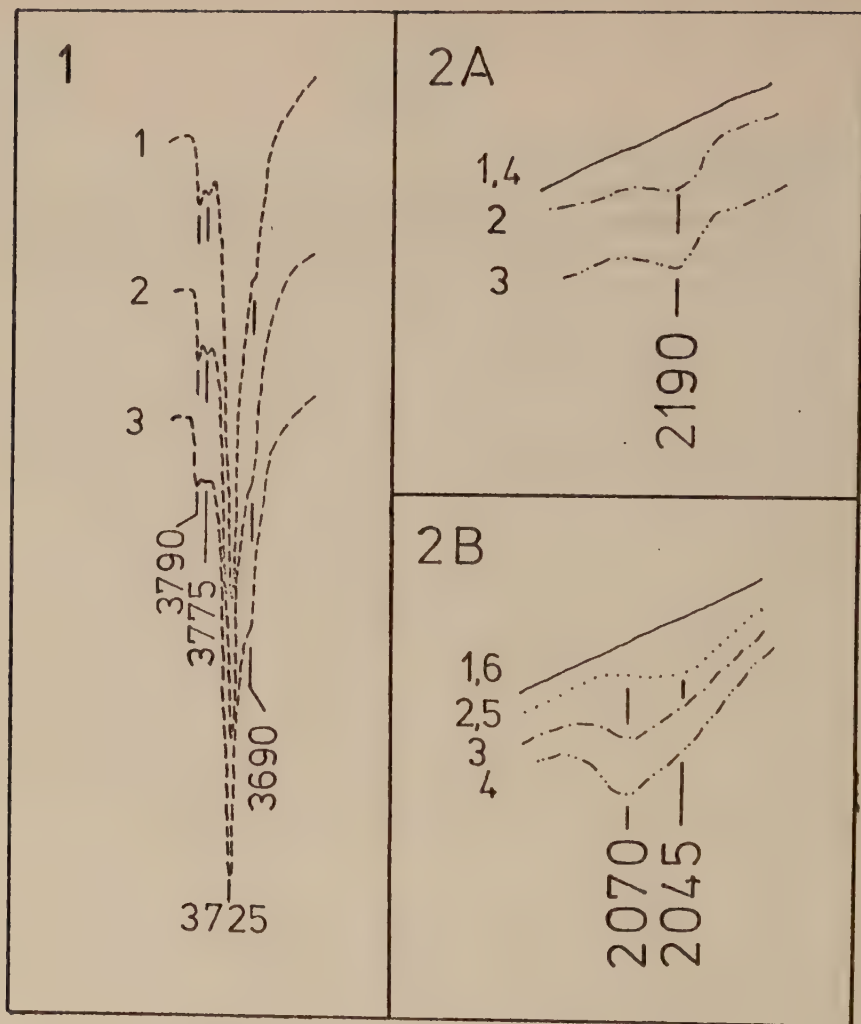


Abb. 6.6.1.2-1: CO-Adsorption an 10NiAl im Red1-Zustand
1: Untergrund; 2: 0,1 Torr CO;
3: 10 Torr CO;

Abb. 6.6.1.2-2: CO-Adsorption an 10NiAl im A) Red1- und
B) Red2-Zustand
A) 1: Untergrund; 2: 10 Torr CO; 3: 20 Torr CO;
4: bis zu $p = 0,1$ Torr desorbiert (Zt);
B) 1: Untergrund; 2: 0,1 Torr CO; 3: 10 Torr CO;
4: 20 Torr CO; Desorption: 5: 0,1 Torr;
6: bis zu $p = 0,017$ Torr gepumpt (Zt);

6.6.1.3 NO-Adsorption an der Probe im Ox-Zustand

Die NO-Adsorption an NiAl_2O_4 nach der Sauerstoffbehandlung führt im Spektrum (Abb.6.6.1.3 zu einer Bande bei 1860 cm^{-1} , die nicht durch die Wechselwirkung des NO mit dem Trägermaterial zustande kommt. Aufgrund der Probenvorbehandlung kann sie nur von der NO-Adsorption an Ni^{2+} herrühren. Während die NO-Adsorption an ungeträgertem NiO eine Bande bei 1805 cm^{-1} (95, 158) verursacht, werden für das System Ni/SiO_2 NO-Absorptionsbanden bei 1840 cm^{-1} (159) und 1864 cm^{-1} (160) angegeben. Obwohl Blyholder und Allen (159) die NO-Dissoziation und die Oxidation der Oberfläche feststellten, trafen sie die Zuordnung Ni (Metall) - NO, die Morrow und Moran (160) übernahmen. Ergänzend soll noch die von Terenin und Roev (158) an NiSO_4 beobachtete NO-Absorptionsbande bei 1850 cm^{-1} ($\text{Ni}^{2+}:\text{NO}$) angeführt werden. Aufgrund der in dieser Arbeit registrierten Bandenposition kann man auf eine lineare Struktur des adsorbierten NO-Moleküls schließen, dessen N-O-Bindung durch Rückbindung gegenüber den gasförmigen NO geschwächt ist. Eine NO-Drucksteigerung verändert die Intensität der Bande bei 1860 cm^{-1} nur unwesentlich.

Demgegenüber nehmen die Konzentrationen der Anionen bei erhöhtem NO-Druck deutlich zu. Registriert werden die vom Kapitel Trägermaterial her bekannten Banden der antisymmetrischen und symmetrischen Schwingung eines einzähligen Nitrats (1470 und 1325 cm^{-1}) sowie die Bande 1232 cm^{-1} . Ob die Nickelspinellbildung die Bande der antisymmetrischen Schwingung des Nitrations zu niedrigeren Wellenzahlen (1550 cm^{-1}) hin verschiebt oder ob sich eine neue Spezies mit Absorptionsbanden bei 1550 cm^{-1} und 1365 cm^{-1} bildet, kann nicht geklärt werden. Die Bande bei 1654 cm^{-1} , die nur bei höheren NO-Drucken und bei Temperaturen unterhalb 473 K beobachtet wird, könnte

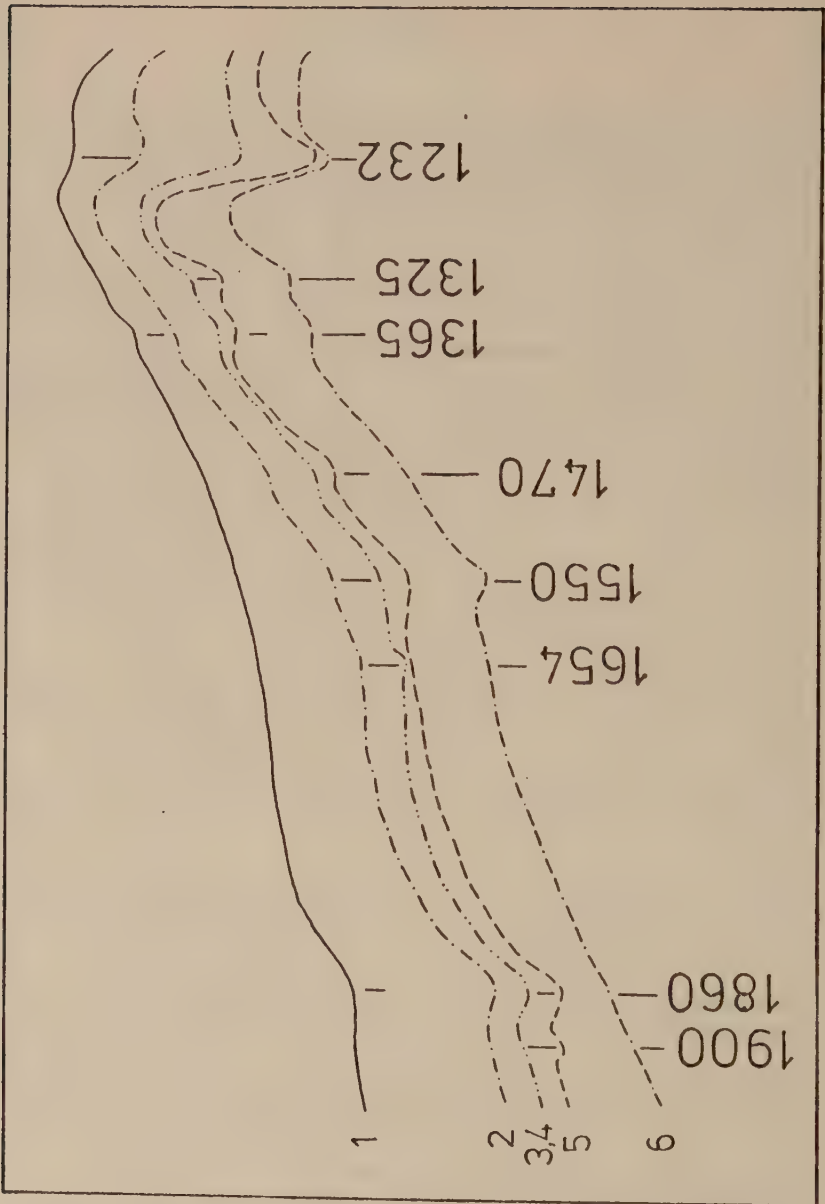


Abb. 6.6.1.3: NO-Adsorption an 10NiAl im Ox-Zustand und thermische Behandlung
1: 1 Torr NO; 2: 10 Torr NO; 3: 20 Torr NO;
für je 0,5hr thermisch behandelt bei 4: 443 K;
5: 513 K; 6: 45 min. bei 0,012 Torr gepumpt;

von einem kovalent gebundenen Nitrit ($M-O-N-O$) verursacht werden (161, 162). Eine thermische Behandlung bei 513 K erhöht die Anionenkonzentration und führt zu einer neuen Bande bei 1900 cm^{-1} . Die Wellenzahl zeigt eine Verstärkung der N-O-Bindung gegenüber dem gasförmigen NO an, was durch Übertragung von Ladung vom NO ($2\pi^*$) auf das Zentralion bewirkt wird. Die Spezies könnte die Struktur $M^-:NO^+$ oder $M^-=NO^+$ aufweisen. Aufgrund einer Betrachtung der Kraftkonstanten schreibt Blyholder und Allen (159) der M-N Bindung einen beträchtlichen Doppelbindungscharakter zu.

Abschließend bleibt noch zu erwähnen, daß die Anionen bei der Temperatur der IR-Strahlung nicht abgebaut werden.

6.6.1.4 NO-Adsorption an der Probe im Red 1-Zustand

Gegenüber der Probe im Ox-Zustand wird durch die Vakuumreduktion nur die OH-Gruppendichte verändert. Durch die Erhöhung der Zentrenzahl führt die erste NO-Adsorption (1 Torr) zu zwei intensiven Banden bei 1860 und 1903 cm^{-1} (Abb.6.6.1.4), die nach Abschnitt 6.6.1.3 von Spezies mit den Strukturen $\text{Ni}^{2+}\text{-NO}$ und $\text{M}^-\text{=NO}^+$ herrühren. Die Anionenkonzentration erhöht sich auch durch eine NO-Drucksteigerung nicht wesentlich. Erst eine thermische Behandlung bei 513 K steigert die Anionenkonzentration auf Kosten der Spezies mit Banden oberhalb 1850 cm^{-1} , was wiederum als Indiz für die NO-Dissoziation gewertet werden kann. Bei der Desorption (0,1 Torr) wird vorrangig koordiniertes NO abgebaut, während eine Steigerung der Anionenkonzentration beobachtet wird. Dies kann bedeuten, daß durch die NO-Desorption Zentren frei werden, die für den Dissoziationsprozeß notwendig sind. Durch längeres Pumpen wird koordiniertes NO entfernt, während sich die Anionenkonzentration bei der Temperatur der IR-Strahlung nur leicht reduziert.

Bei den Anionen handelt es sich um das vom Trägermaterial (6.4.4.2) her bekannte einzähnige Nitrat (1469 und 1325 cm^{-1}). Die Zuordnung der Bande bei 1370 cm^{-1} bleibt ungeklärt (NO_2^- oder NO_3^-). Es ist aber als wahrscheinlich anzusehen, daß es sich um eine weitere Spezies handelt ($\text{Ni}^{2+}\text{-O-NO}$ oder $\text{Ni}^{2+}\text{-O-NO}_2$), die nicht durch die Wechselwirkung des NO mit dem Trägermaterial zustande kommt. Die im Kapitel Trägermaterial (6.4.4.2) geäußerten Zweifel an der Korrelation der Banden um 1600 und 1230 cm^{-1} werden durch die Spektren der NO-Adsorption an NiAl_2O_4 im Ox- und Red 1-Zustand verstärkt. Die NO-Spektren legen vielmehr die Unabhängigkeit der drei Banden bei 1588, 1370 und 1233 cm^{-1} nahe. In Analogie zur CO-Adsorption könnte man die Bande bei 1588 cm^{-1} der Spezies $\text{Ni-O-NO}_{(2)}$ (Nitrit, Nitrat) zuschreiben. Mögliche Zuordnungen der verbleibenden Banden wurden im Kapitel 6.6.1.3 diskutiert.

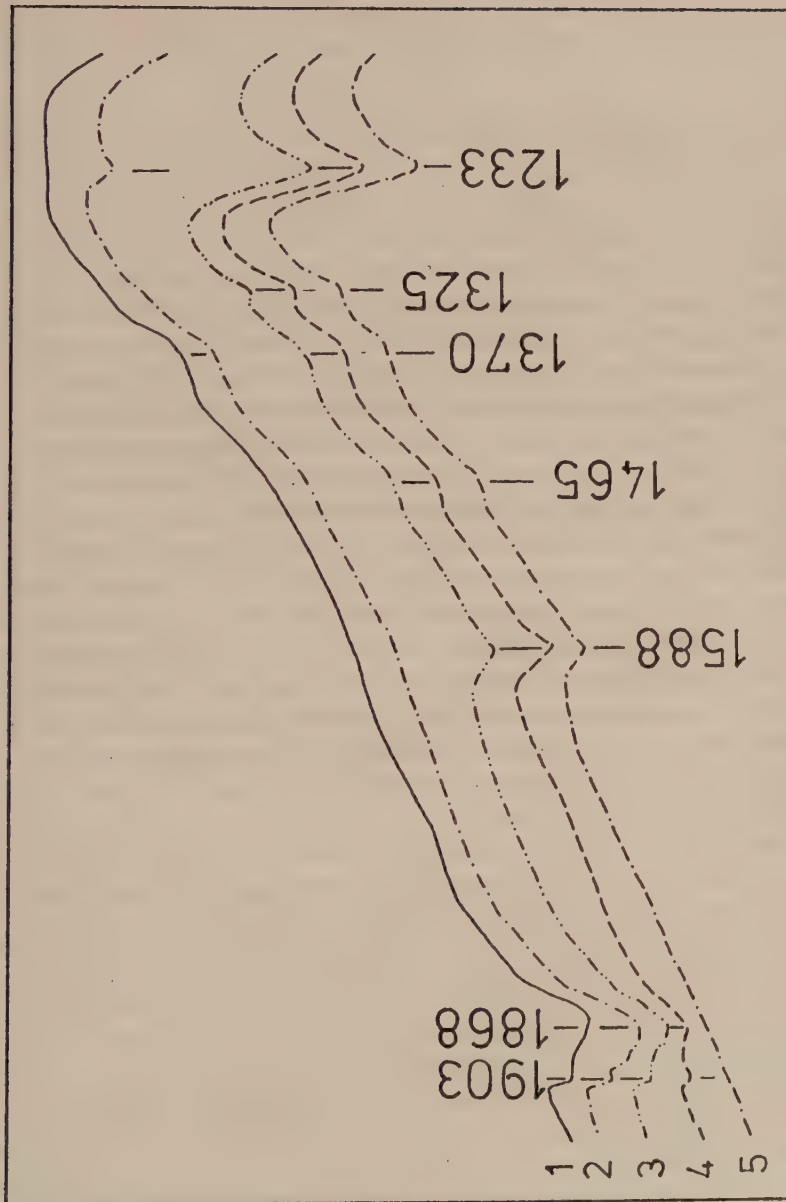


Abb. 6.6.1.4: NO-Adsorption an 10NiAl Red1-Zustand und thermische Behandlung
 1: 1 Torr NO; 2: 10 Torr NO; 3: für 0,5hr thermisch behandelt bei 513 K; Desorption: 4: 0,1 Torr; 5: 50 min. bei $p = 0,01$ Torr gepumpt (Zt);

6.6.2 Red 2-Zustand

6.6.2.1 Allgemeiner Teil

Sowohl das grüne Nickeloxid NiO als auch das nicht stöchiometrische Ni_2O_3 lassen sich in Gegenwart von Reduktionsmitteln wie CO und H_2 zum Metall reduzieren. Die Reduktion von NiO mit CO ist oberhalb von 573 K möglich (145) und läuft bei 873 K innerhalb von 40 Minuten vollständig ab (146). In Gegenwart von H_2 beginnt die Reduktion bereits bei 373 K (147). Zum quantitativen Ablauf der Reaktion sind allerdings höhere Temperaturen notwendig. NiO sowie Ni_2O_3 werden innerhalb von 2 h bei 773 K zum Metall reduziert (136). Demgegenüber berichtet Roman und Delmon (148) von der vollständigen Reduktion des NiO bei 528 K binnen einer $3/4$ Stunde. Daraus geht hervor, daß die nötige Reduktionstemperatur und Dauer von Probe zu Probe verschieden sein kann. Insbesondere trifft dies auf hochgeglühte Nickeloxide zu, deren Reduktionsbeginn Temperaturen größer 693 K erfordern und deren vollständiger Ablauf erst bei Rotglut erreicht wird (149).

Die Reduktion von NiO ist auch erschwert, wenn es von oxidischem Material (Al_2O_3 , SiO_2 ect.) getragen wird. Holm und Clark (150) untersuchten das Reduktionsverhalten von geträgerten Metalloxiden in Abhängigkeit von Darstellungsart, Trägermaterial und Kalzinierungstemperatur. Die aus dieser Veröffentlichung entnommenen beiden Ergebnisse sind im Rahmen dieser Arbeit hervorzuheben:

- a) In H_2 bei 823 K läßt sich die Probe NiO (2wt%)/ Al_2O_3 (kalziniert bei 773 K in trockener Luft) nur zu 50% reduzieren.
- b) Die Probe $\text{NiO/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (kalziniert bei 973 K für 5hr in trockener Luft) läßt sich in H_2 bei 823 K nur zu knapp 20% reduzieren.

Mit der Unmöglichkeit einer vollständigen Reduktion des Systems NiO/SiO_2 beschäftigten sich Roman und Delman (148).

Dabei gelangten sie zu der Schlußfolgerung, daß das Nickel bezüglich der Reduzierbarkeit in drei Gruppen einzuteilen ist: a) spontan reduzierbar, b) herbeigeführte Reduktion durch Einbau von Promotoren wie Cu und c) nicht reduzierbar. Der letzt genannte Nickelanteil ist wahrscheinlich mit dem Trägermaterial eine Verbindung eingegangen (Silikat). Für den Fall des NiAl_2O_4 ist also mit einem erhöhten Widerstand gegen Reduktion zu rechnen. Dabei muß aber zwischen den Ni^{2+} -Ionen auf Oktaeder- und Tetraederplätzen unterschieden werden. Nach LoJacono et al. (41) lassen sich die $\text{Ni}_{\text{tet}}^{2+}$ nur sehr schwer oder überhaupt nicht reduzieren. Setzt man CO als Reduktionsmittel ein, so ergeben sich bezüglich der Reduktion von NiAl_2O_4 keine neuen Sachverhalte (152). Die Reduktion mit CO des in dieser Arbeit verwendeten NiAl_2O_4 setzt bei 773 K (35) ein. Bei einer Temperatur von 823 K beträgt der Reduktionsgrad 10%. Bei Verwendung von H_2 beginnt die Reaktion ebenfalls bei 773 K und bei einer Temperatur von 823 K haben sich nach 16 hr 20-25% der Nickelkationen zu metallischem Nickel reduzieren lassen.

6.6.2.2 CO-Spektrenbeschreibung und Diskussion

Nach der Behandlung des NiAl_2O_4 mit H_2 bei 953 K ist die Intensität der OH-Banden gegenüber der Probe im Red 1-Zustand um etwas mehr als die Hälfte zurückgegangen. Die OH-Bandenstruktur ist aber erhalten geblieben. Dieser experimentelle Befund kann als Hinweis auf noch vorhandene Spinellphase und somit auf eine unvollständige Reduktion verstanden werden. Mit dieser Reduktion geht ein Farbwechsel von hellblau nach blaugrau einher.

Nach der ersten CO-Adsorption (0,1 Torr) entsteht eine Bande bei 2045 cm^{-1} (Abb.6.6.1.2-2). Mit steigendem CO-Druck verschiebt sich ihr Maximum nach 2070 cm^{-1} . Derartige Druckabhängigkeit dieser Bande ist auch von verschiedenen Autoren beobachtet worden (Tabelle 6.6.2.2). Die Mehrzahl der Autoren (90,154,155,151) stimmt der von Eischens et al.

(144,145) getroffenen Zuordnung der Bande im Bereich zwischen 2100 und 2000 cm^{-1} zu: CO ist linear durch den Kohlenstoff an ein Nickelatom gebunden. Absorptionsbanden im Bereich zwischen 2000-1900 cm^{-1} , die durch ein zweizählig gebundenes CO an Nickelatome (Brücken-CO) zustande kommen, werden an der in dieser Arbeit eingesetzten Probe nicht gefunden. Gardner und Petrucci (112) sowie Pickering und Eckstrom (157) registrierten in diesem Bereich ebenfalls keine Banden. Das Ausbleiben der Bande(n) kann auf einen zu geringen Reduktionsgrad zurückgeführt werden, das heißt, die Konzentration dicht nebeneinanderliegender Nickelatome ist gering. Indirekt stellt dieser Befund einen weiteren Hinweis auf noch vorhandene Spinellphase dar.

Tabelle 6.6.2.2: Beobachtete CO-Banden an Nickel-Proben

System	vorbehandelt	Wellenzahl in cm^{-1}		Lit.
NiO/SiO ₂	H ₂ , 473-623 K	2040-2075	1923	144
NiO/Al ₂ O ₃	H ₂ , 623 K	2040-2070	1910-1960	90
NiO/Al ₂ O ₃	H ₂ , 573 K	2045-2075	1910-1960	155
NiO/SiO ₂	Vakuum 473 K	2060	1960-1970	153
		(1620, 1575, 1420-40)		
NiO	Vakuum 673 K	2050	1985; 1925	154
		(1620, 1670)		

6.6.2.3 NO-Adsorption

Die nach der Reduktion in H₂ noch vorhandenen Ni²⁺-Ionen (in der Spinellphase) werden durch die NO-Absorptionsbanden bei 1902 und 1860 cm^{-1} angezeigt (Abb. 6.6.2.3). Nach einer NO-Druckerhöhung und verlängerter Kontaktzeit beobachtet man die Bande bei 1902 cm^{-1} nicht mehr

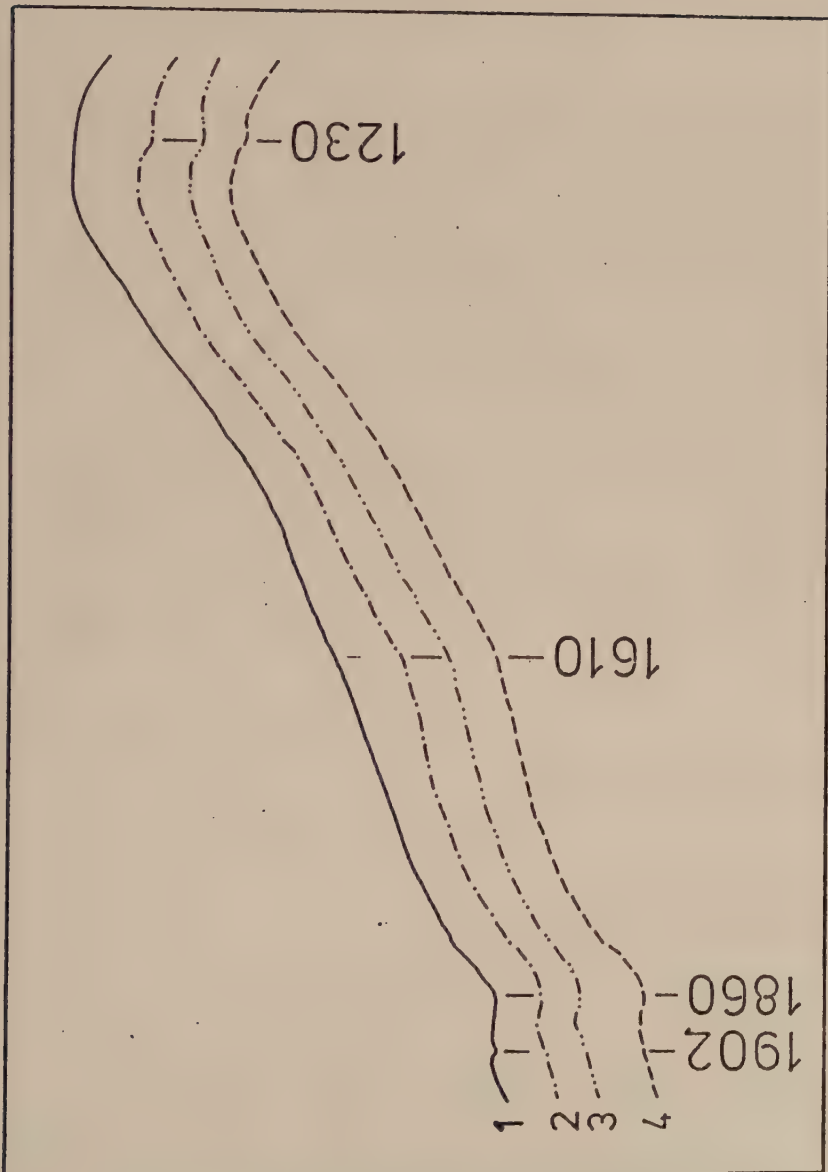


Abb. 6.6.2.3: NO-Adsorption an 10NiAl im Red2-Zustand und thermische Behandlung
1: 1 Torr NO; 2: 10 Torr NO; für je 0,5hr thermisch behandelt bei 3: 443 K;
4: 553 K;

und schwache Nitratbanden (~ 1600 und 1232 cm^{-1}) sind entstanden. Eine thermische Behandlung der Probe in NO bei 443 K verändert das Spektrum nicht. Erst bei höheren Temperaturen (570 K) wird die Bande bei 1860 cm^{-1} intensiver und ihre niederfrequente Flanke erscheint verbreitert. Die Entwicklung der Intensität dieser Bande deutet auf eine langsame Oxidation zum Ni^{2+} und dies auch bei Temperaturen knapp unter 673 K . Vergleicht man die Lage der Schulter mit der NO-Bandenposition von Blyholder und Allen (1840 cm^{-1} ; 159) sowie mit der von Morrow und Moran (1864 cm^{-1} ; 160), dann könnte sie in Übereinstimmung mit den Autoren der Spezies Ni-NO zugeordnet werden. Eine Erklärung für die geringe Konzentration der Spezies Ni-NO könnte die geringe Konzentration an metallischem Nickel anzeigen. Es soll aber betont werden, daß die Aussagen bezüglich der Bande um 1860 cm^{-1} mit großer Unsicherheit behaftet sein können.

6.7. Mischkatalysatoren

6.7.1 Ox-Zustand

6.7.1.1. CO-Spektrenbeschreibung

Da die Untergrundspektren vom OH-Bereich aller Mischkatalysatoren mit dem der Probe 10CuAl identisch sind, wird an dieser Stelle auf eine erneute Beschreibung verzichtet und gleichzeitig auf das Kapitel 6.5.1.2 verwiesen. Dies gilt auch für die Spektren der CO-Adsorption. Im Bereich zwischen 2500 und 2000 cm^{-1} lassen die CO-Adsorptionsspektren der Mischkatalysatoren Unterschiede zu denen der Probe 10CuAl erkennen (Abb.6.7.1.1). Zwar

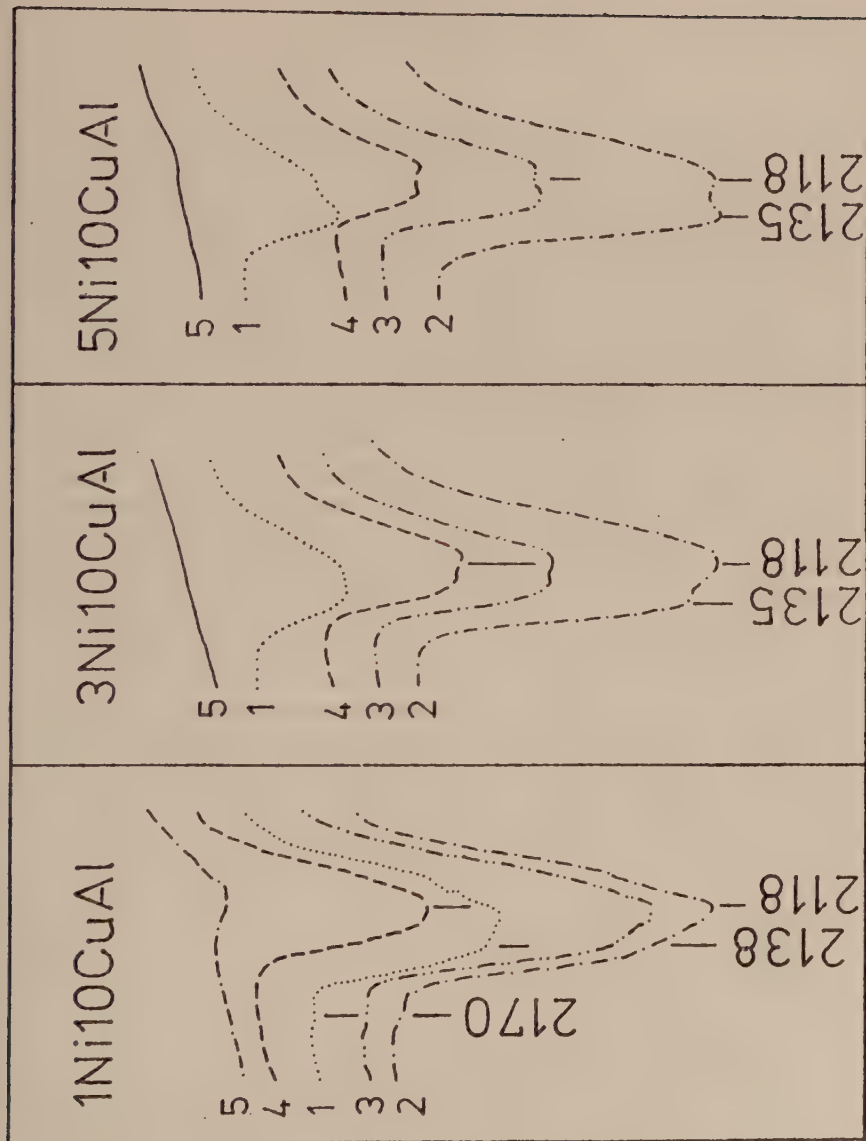


Abb. 6.7.1.1: CO-Adsorption an den Katalysatoren im Ox-Zustand
 1: 0,15 Torr CO; 2: 10 Torr CO; Desorption:
 3: bis zu $p = 0,1$ Torr gepumpt; 4: bis zu
 $p = 0,017$ Torr desorbiert; 5: 10 min. bei
 $p = 0,0012$ Torr gepumpt (Zt);

tritt auch bei den Mischkatalysatoren eine Doppelbande mit Bandenmaxima bei 2135 und 2118 cm^{-1} auf, aber deren Intensitäten sind deutlich erhöht. Ein Vergleich der Asymmetrie der CO-Banden bei einem CO-Druck von 10 Torr zeigt, daß sie bei der Probe $1\text{Ni}10\text{CuAl}$ besonders ausgeprägt in Erscheinung tritt. Eine Erhöhung des Nickelzuschlags auf 3 Gew.% NiO läßt die Intensitäten beider Banden ähnlich werden, während bei der Probe $5\text{Ni}10\text{CuAl}$ eine Umkehrung des Intensitätsverhältnisses vorliegt. Nach der ersten CO-Zugabe (0,1 Torr) ist bei den Proben mit null und ein Prozent NiO-Zuschlag die niederfrequente Bande die intensivere; bei höheren Nickelzuschlägen wird ein umgekehrtes Intensitätsverhältnis festgestellt. Bezüglich der CO-Desorption unterscheidet sich die Probe $1\text{Ni}10\text{CuAl}$ gegenüber den Mischkatalysatoren geringfügig, denn aufgrund der noch vorhandenen CO-Bande bei 10^{-3} Torr erscheint die Desorption erschwert.

Die CO-Adsorption führt im Bereich zwischen 2000 und 1000 cm^{-1} bei allen Mischkatalysatoren zu identischen Spektren. Da auch gegenüber dem reinen Kupferaluminat keine Unterschiede auftreten, soll der Hinweis auf das Kapitel 6.5 genügen.

6.7.1.2 Diskussion der CO-Spektren

Ox-Zustand

Aus den in Kapitel 6.5 (CuAl_2O_4) angeführten Gründen kann man auch bei den Mischkatalysatoren davon ausgehen, daß ein zwanzigminütiges Abpumpen des Sauerstoffs bei 953 K die Spinellphase nicht zerstört. Die Spektren (Abb. 6.7.1.1) der CO-Adsorption an den Mischkatalysatoren im Ox-Zustand bestätigen diesen Sachverhalt. Ein Nickelzuschlag hat gegenüber dem reinen CuAl_2O_4 eine deutliche Steigerung der Intensitäten der CO-Streckschwingungsbanden (2135 und 2118 cm^{-1}) zur Folge (vergl. Kapitel 6.5.1). Dieses Resultat steht mit den Daten der Gravimetrie (diese Arbeit) sowie XPS-Ergebnissen (35) im Einklang, die zeigen, daß die Kupferionenkonzentration im Oberflächenbereich um 2,8% erhöht ist, wenn dem reinen CuAl_2O_4 2,86% NiO zugegeben wird. Gleichzeitig werden keine CO-Banden, die von der Spezies $\text{Ni}^{2+}\text{-CO}$ herrühren, bei den Mischkatalysatoren im Ox-Zustand beobachtet. Vergleicht man das Intensitätsverhältnis der CO-Streckschwingungsbanden von CO an $\text{Cu}_{\text{oct}}^{2+}$ zu $\text{Cu}_{\text{tet}}^{2+}$, so ist eine auffallende Verschiebung des Intensitätsverhältnisses zugunsten des CO an tetraedrisch koordiniertem Kupfer in Gegenwart geringer Mengen Nickeloxids zu beobachten (verglichen mit CuAl_2O_4). Gleichzeitig erschwert der mengenmäßig geringe Nickelzuschlag die CO-Desorption. In anderen Worten heißt das, daß geringe Zusätze von Nickeloxid in besonderem Maße die Konzentration von tetraedrisch koordiniertem Kupfer in der Oberfläche erhöht, das CO stärker als $\text{Cu}_{\text{oct}}^{2+}$ bindet. Eine Steigerung der Nickelkonzentration verändert die Verteilung der Kupferionen in der Oberfläche, was sich in den CO-Absorptionsbanden bei kleinen CO-Drucken (0,1 Torr) widerspiegelt. Mit zunehmender Nickelkonzentration wird

die Bande von CO an $\text{Cu}_{\text{oct}}^{2+}$ intensiver als die von CO an $\text{Cu}_{\text{tet}}^{2+}$. Eine Erhöhung des CO-Partialdrucks (10 Torr) zeigt aber, daß in der Probe $3\text{Ni}10\text{CuAl}$ die Konzentration der $\text{Cu}_{\text{tet}}^{2+}$ -Ionen höher ist als die der $\text{Cu}_{\text{oct}}^{2+}$ -Ionen. Beim Übergang zur Probe $5\text{Ni}10\text{CuAl}$ kehrt sich allerdings das Intensitätsverhältnis (Konzentrationsverhältnis) um. Ein Nickelzuschlag erhöht die Konzentration der Kupferionen in der Oberfläche, und zwar werden tetraedrische Plätze bevorzugt besetzt. Sobald keine freien Tetraederplätze mehr vorhanden sind, ist eine Kupferanreicherung nur noch durch die Besetzung der Oktaederplätze mit Kupferionen möglich. Diese Situation wird durch die höhere Intensität der CO-Bande bei 2135 cm^{-1} und der erleichterten CO-Desorbierbarkeit angezeigt (vgl. Kap.5). Auf die Karbonatbeziehungsweise Bikarbonatbildung (Abb. 6.7.1.2.-2) wirken sich die Nickelzuschläge nicht aus. Wie im Fall des reinen CuAl_2O_4 entsteht ein Bikarbonat mit den Bandenmaxima bei $3618, 1650, 1520$ und 1230 cm^{-1} . Daneben tritt noch ein unkoordiniertes Karbonat mit Bandenmaximum um 1450 cm^{-1} auf. Die Zuordnungen sind im Kapitel Trägermaterial (6.4) diskutiert worden. Ebenso wie bei der Probe 10CuAl lassen sich diese beiden Spezies bei der Temperatur der IR-Strahlung leicht desorbieren. Auch wird zur Bildung der Bikarbonatspezies wieder die OH-Gruppe mit der Bande bei 3775 cm^{-1} bevorzugt herangezogen.

6.7.1.3 NO-Adsorption

Die durch die Nickelzuschläge hervorgerufene Steigerung der Kupferionenkonzentration kommt auch bei der NO-Adsorption zum Ausdruck. Gegenüber dem reinen Kupferaluminat stellt man an der Probe $1\text{Ni}10\text{CuAl}$ (Abb.6.7.1.3) unter gleichen Bedingungen eine deutliche Bandenintensitätssteigerung der Spezies $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}$ sowie eine geringe

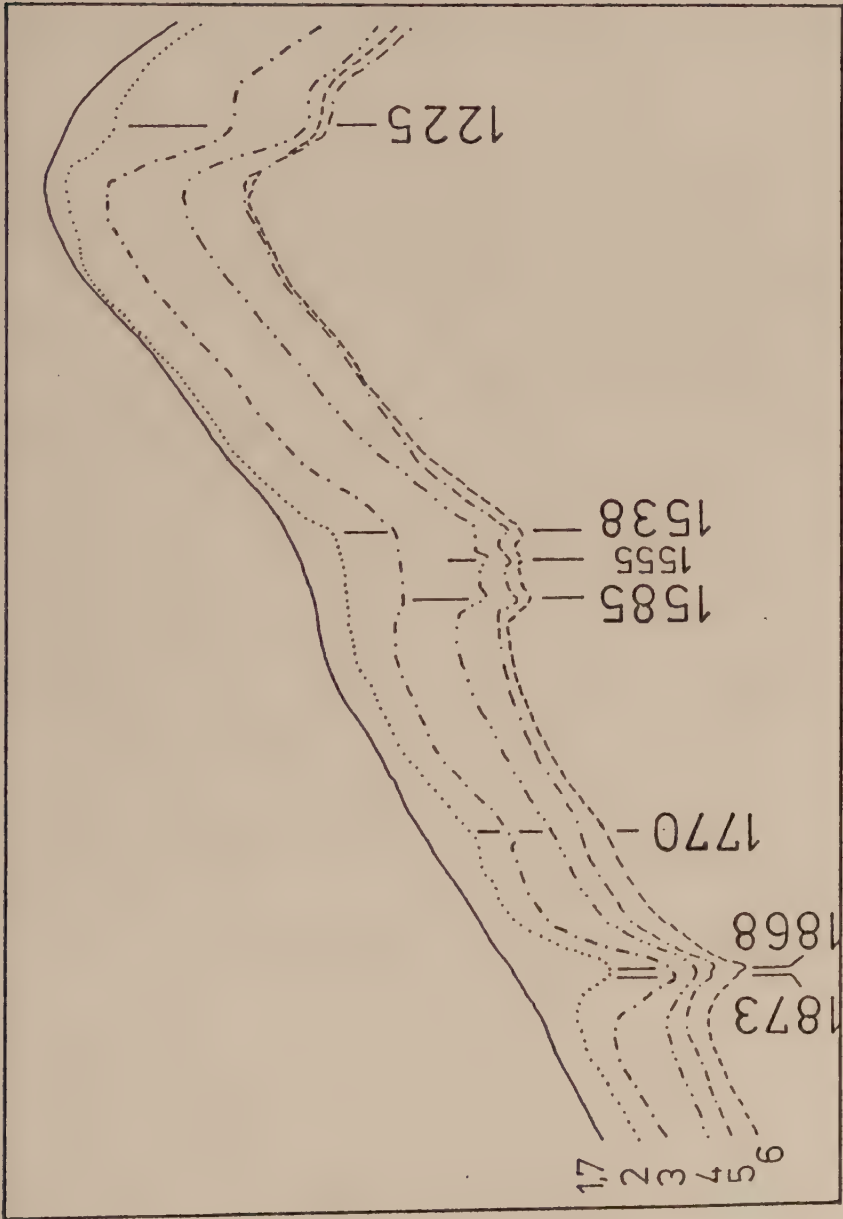


Abb. 6.7.1.3: NO-Adsorption an 1Ni10CuAl im Ox-Zustand und thermische Behandlung
 1: Untergrund; 2: 1 Torr NO; 3: 10 Torr NO;
 für je 0,5hr behandelt bei 4: 418 K;
 5: 493 K; 6: 533 K; 7: bis zu $p = 0,012$ Torr
 desorbiert (Zt);

Bandenverschiebung zu höheren Wellenzahlen ($\Delta \nu = 3 \text{ cm}^{-1}$) hin fest. Die Konzentration der Spezies $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}$ nimmt mit steigendem NO-Druck zu, während sie durch eine thermische Behandlung schon bei 418 K zugunsten der Anionenkonzentration reduziert wird. Einen direkten Einfluß auf NO-Dissoziation und Anionenbildung scheinen die Nickeltzuschläge nicht auszuüben. In Gegenwart von Ni^{2+} erscheinen allerdings zwei Banden (1770 und 1555 cm^{-1}), die bei der NO-Adsorption am CuAl_2O_4 im Ox-Zustand nicht registriert wurden. Das Auftreten der Bande bei 1770 cm^{-1} wird verständlich, wenn eine Reduktion zu Cu^+ in Erwägung gezogen wird, obwohl an Hand der CO-Adsorption ein größerer Widerstand gegen die Reduktion in Anwesenheit von Nickel nachgewiesen wurde (6.7.2.1). Unterstützt wird diese Erklärung durch das Auftreten der Bande bei 1555 cm^{-1} , die bei der Probe 10CuAl erst nach der Vakuumreduktion beobachtet wird. Somit ist an den Mischkatalysatoren eine anfangs rascher, in geringem Ausmaß ablaufende Reduktion festzustellen. Der diskutierte Zustand der Probe unterscheidet sich aber dennoch deutlich vom Red 1-Zustand (6.7.2), was insbesondere durch die Bandenintensitäten sowie dem Fehlen der für den Red 1-Zustand charakteristischen Bande um 1510 cm^{-1} zum Ausdruck kommt. Die Zuordnungen der Anionenbanden wurden in Kapitel 6.4 und 6.5.1.4 diskutiert.

6.7.2 Red 1-Zustand

6.7.2.1 CO-Spektrenbeschreibung

Im OH-Bereich wird die in Kapitel 6.5.2.2 beschriebene breite Bande um 3720 cm^{-1} registriert. Die CO-Adsorption verursacht in diesem Wellenzahlbereich keine Veränderung. Im Bereich zwischen 2500 und 2000 cm^{-1} liefert die Untersuchung der CO-Druckabhängigkeit an den vakuumreduzierten Mischkatalysatoren (Abb.6.7.21-1) bezüglich der Bandenpositionen (2170 und 2125 cm^{-1}) im Vergleich zur Probe 10CuAl völlig analoge Spektrenfolgen. Die Intensitäten dieser Banden fallen bei den Mischkatalysatoren höher aus. Die Desorption (10^{-2} Torr) bei Zellentemperatur erscheint bei der Probe $1\text{Ni}10\text{CuAl}$ erschwert. Unter diesen Bedingungen lassen sich beide Banden bei allen Proben nur teilweise abbauen.

Unter 2000 cm^{-1} entstehen bei der CO-Adsorption Banden um 1550 und 1390 cm^{-1} , die mit zunehmendem Nickelgehalt der Katalysatoren intensiver werden (Abb. 6.7.2.1-2). Die Desorption bei Zellentemperatur baut diese Banden nur teilweise ab.

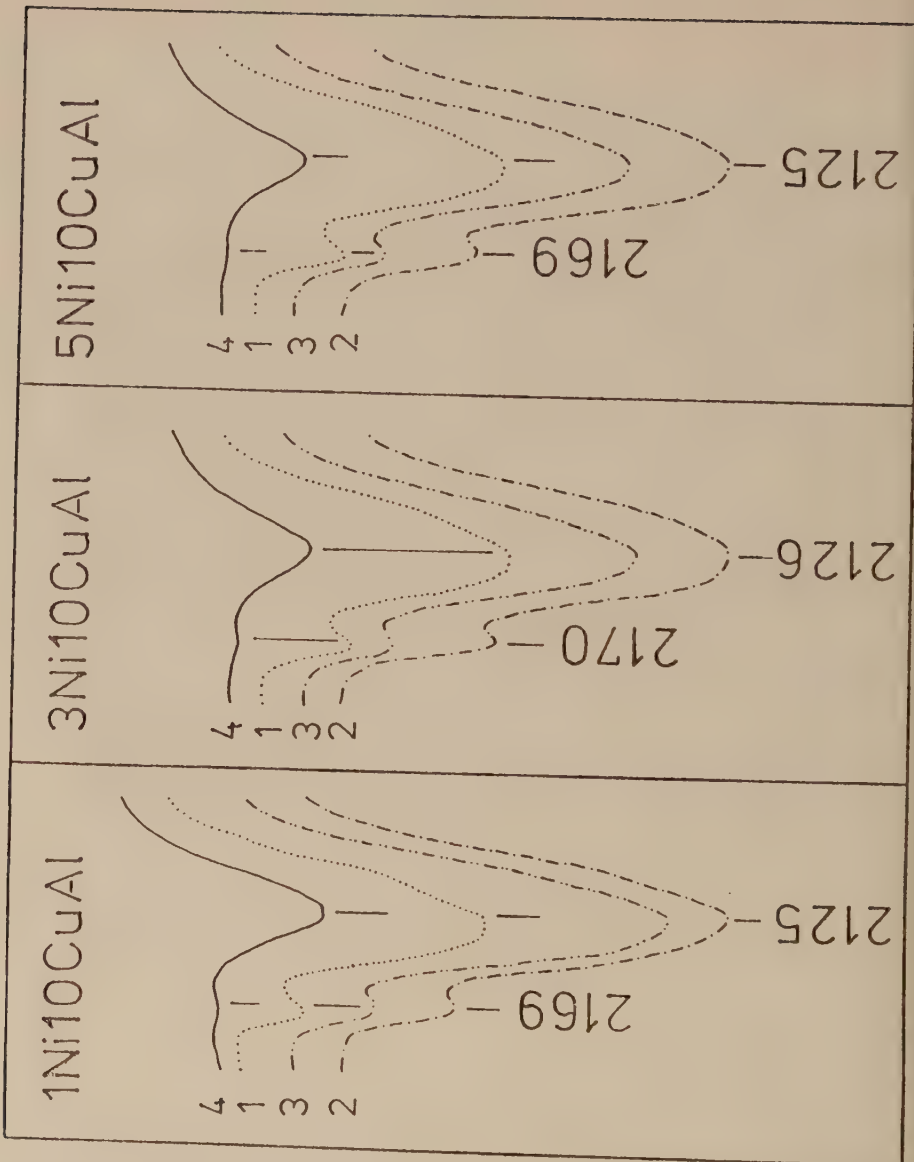


Abb. 6.7.2.1-1: CO-Adsorption an den Katalysatoren im Red1-Zustand
1: 0,1 Torr CO; 2: 10 Torr CO; Desorption:
3: 0,1 Torr CO; 4: 10 min. bei $p = 0,01$ Torr
gepumpt (Zt);

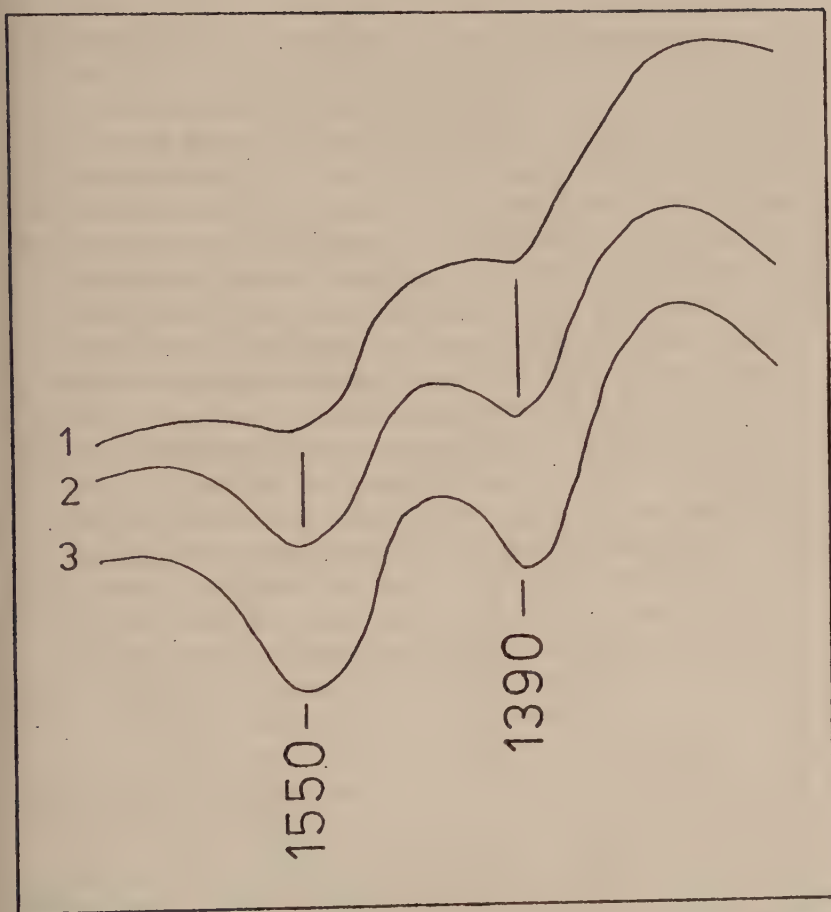


Abb. 6.7.2.1-2: CO-Adsorption an den Katalysatoren im Red1-Zustand

10 Torr CO adsorbiert an 1: 1Ni10CuAl;

2: 3Ni10CuAl; 3: 5Ni10CuAl;

6.7.2.2 Diskussion der CO-Spektren

Unabhängig vom Nickelzuschlag der Katalysatoren wird nach der Vakuumreduktion in keinem Fall eine Bande von CO an Ni^{2+} koordiniert beobachtet. Die Bildung von metallischem Nickel kann an Hand der CO-Absorptionsspektren und insbesondere durch die XPS-Daten (35) ausgeschlossen werden. Vielmehr ist es als wahrscheinlich anzusehen, daß während des Darstellungsprozesses die Nickelionen größtenteils in das Volumen abgewandert sind und eine erhöhte Anreicherung der Kupferionen in der Oberfläche bewirken. Ein Vergleich der CO-Absorptionsbande der Probe 10CuAl mit denen der Mischkatalysatoren in Red 1-Zustand zeigt (Abb. 6.7.2.1-1), daß letztere durchweg intensivere CO-Banden aufweisen. Somit stellt die erhöhte Konzentration des Reduktionsprodukts (Cu_2O) ein weiteres Indiz für die Anreicherung des Kupfers in der Oberfläche dar. Die vorangehenden Schlußfolgerungen sind nur unter der Voraussetzung richtig, daß eine Oberflächenreduktion der Kristallite erfolgt. Es sollten also eine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -, eine Cu_2O - und eine Spinellphase nebeneinander vorliegen. Diese Vorstellung wird durch Kremser's Bestimmung des Reduktionsgrads (28) gestützt, dessen Probe 1Ni10CuAl sich im Vakuum bei 773 K zu 58% reduzieren ließ (Cu_2O als Reduktionsprodukt angenommen). Der Vergleich der Mischkatalysatoren untereinander erbringt keine neuen Erkenntnisse. Die Bandenmaxima (2170 und 2125 cm^{-1}) sowie deren Zuordnungen ($\text{M-CO}^{\delta+}$, CO an Cu_2O) sind dieselben wie beim reinen CuAl_2O_4 (Kap. 6.5.2.3). Gemäß den Beobachtungen von Ertl et al. (35) und Kremser (28) ist in Gegenwart von Nickel gegenüber dem reinen CuAl_2O_4 eine Reduktionsverlangsamung festzustellen. Setzt man die Intensität der CO-Bande bei 2125 cm^{-1} am Katalysator im Red 1-Zustand mit 100% fest und vergleicht sie mit

derjenigen, die man nach einer nur zweistündigen Vakuumreduktion desselben Katalysators erhält, dann ergibt sich für die Proben 10CuAl und 1Ni10CuAl, daß sie in 2 Stunden bei 953 K bis zu knapp 90% reduziert worden sind. Für die beiden Proben mit den höheren Nickelzuschlägen (3 bez. 5%) errechnet man einen Reduktionsgrad von 75%.

Während der Vakuumbehandlung werden auch bei den Mischkatalysatoren die OH-Gruppen weitgehend abgebaut (bis auf eine breite, intensitätsschwache Bande bei 3725 cm^{-1}). Somit fehlen im Bereich zwischen $2000\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ die Banden der Bikarbonatspezies. Registriert werden die Banden der antisymmetrischen und symmetrischen Schwingung eines zweizähnigen Karbonats (Abb. 6.7.2.1-2). Im Kapitel 6.5.2 ist schon auf die Möglichkeit der Bildung einer Karboxylatspezies anstelle des Karbonats hingewiesen worden. Festzuhalten bleibt, daß die Intensitäten der Banden (1550 und 1390 cm^{-1}) mit steigenden Nickelzuschlägen zunehmen. Auch läßt sich diese Spezies bei der Temperatur der IR-Strahlung nicht vollständig abbauen.

6.7.2.3 NO-Adsorption

Exemplarisch für die Mischkatalysatoren wird die NO-Adsorption an der Probe 1Ni10CuAl im Red 1-Zustand besprochen (Abb. 6.7.2.3). Die in Gegenwart von Nickel gesteigerte Kupferkonzentration in der Oberfläche spiegelt sich in der erhöhten Konzentration der Spezies $\text{Cu}^{2+}\text{-NO}$ ($1872\text{--}1875\text{ cm}^{-1}$) wider. An der niederfrequenten Flanke der Bande bei 1870 cm^{-1} erscheint nicht wie im Fall des CuAl_2O_4 eine Schulter. Da die Schulter der NO-Adsorption an Cu_2O zugeordnet wurde (6.5.2.4), sollte die Oxidation mit NO an den Mischkatalysatoren rasch und vollständig

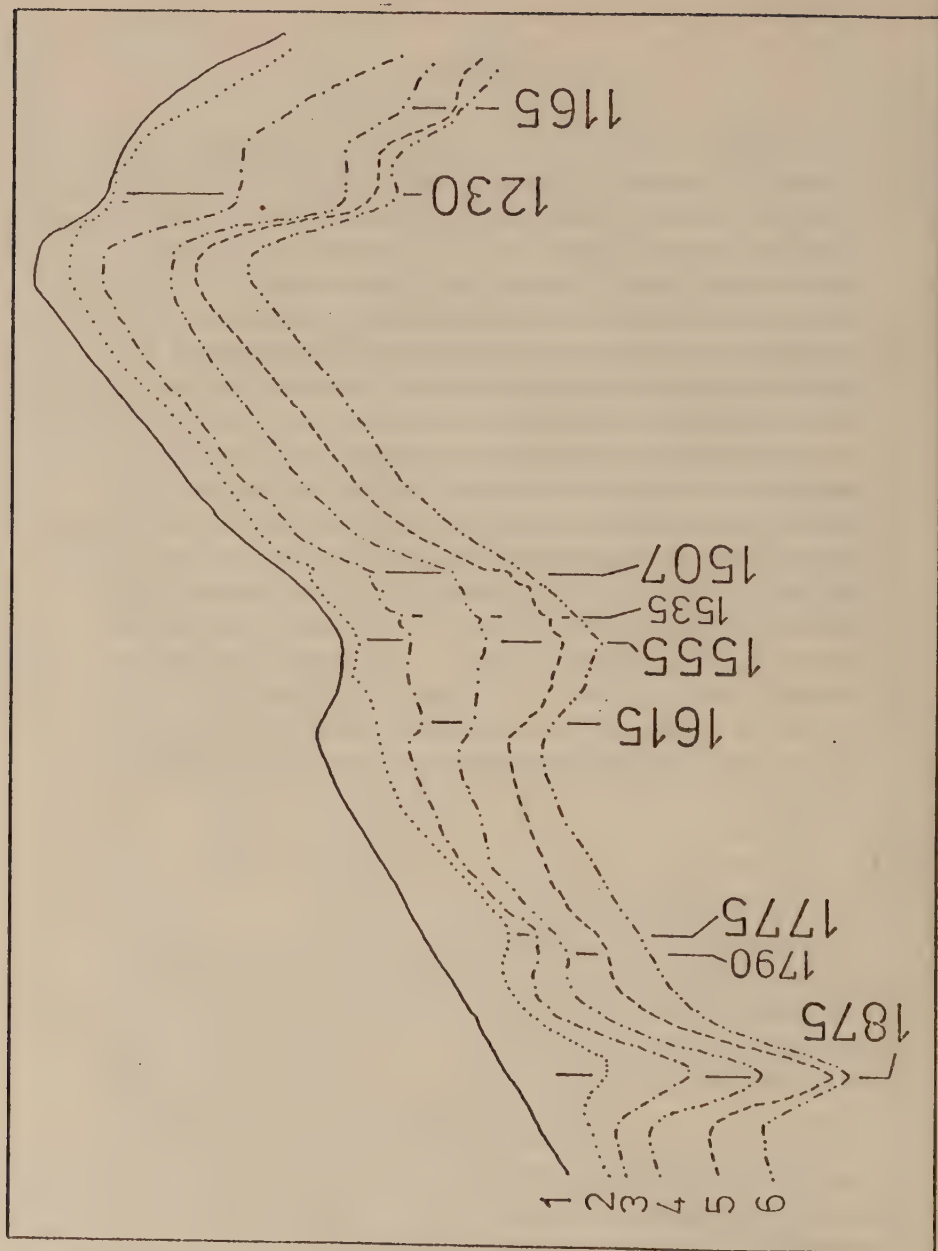


Abb. 6.7.2.3: NO-Adsorption an 1Ni10CuAl im Red1-Zustand
und thermische Behandlung
2: 1 Torr NO; 3: 10 Torr NO; 4: 20 Torr NO;
für je 0,5hr thermisch behandelt bei 5: 438 K;
6: 533 K; 1: Desorbiert bis $p = 0,018$ Torr (Zt)

ablaufen. In diesem Zusammenhang muß auf die nicht unerhebliche Konzentration der Spezies $M^{d+}-NO^-$ ($1775-1790\text{ cm}^{-1}$) hingewiesen werden. Die erhöhte Ladung im antibindenden Orbital des NO-Moleküls begünstigt die NO-Dissoziation außerordentlich. Geht man davon aus, daß zur Bildung der Spezies M^+-NO^- Cu^+ -Ionen herangezogen werden, dann erhebt sich die Frage, warum nur in Gegenwart von Nickel Cu^+ Ladung in erhöhtem Maß auf NO übertragen kann. Nach thermischer Behandlung bei erhöhter Temperatur (438 K) nimmt die Konzentration der Spezies $M-NO$ ab, während die der Spezies $Cu^{2+}-NO$ sowie die der Anionen zunehmen. Steigert man die Temperatur (523 K), so dürfte eine vollständige Oxidation zu Cu^{2+} stattfinden. Da bei dieser höheren Temperatur die Anionen zersetzt werden und der nichtdesorbierte Sauerstoff die Oberfläche vergiftet, nimmt auch die Konzentration der Spezies $Cu^{2+}-NO$ ab. Im Bereich unter 1700 cm^{-1} wird neben den aus den Kapiteln Trägermaterial und 6.5.2.4 bekannten Banden eine weitere Bande bei 1165 cm^{-1} registriert. Es handelt sich dabei wahrscheinlich nicht um eine neue Spezies, sondern vielmehr um die symmetrische Schwingung eines der Nitrate.

6.7.3 Reduktion in CO

6.7.3.1 CO-Spektrenbeschreibung

Die Mischkatalysatoren im Ox- und Red 1-Zustand werden wie im Kapitel 6.5.3.2 beschrieben mit CO behandelt. Bei der Anwendung der Versuchsführung A auf die Proben im Ox-Zustand zeigt sich (typisches Beispiel ist Abb. 6.7.3.1), daß zunächst die Bandenintensitäten (2135 und 2119 cm^{-1}) durch thermisches Behandeln bei 448 K zunehmen. Gleichzeitig hat sich das Intensitätsverhältnis dieser Banden zugunsten der niederfrequenten Bande verschoben und eine Schulter bei 2105 cm^{-1} wird erkennbar. Nach der Behandlung bei der nächst höheren Temperatur (513 K) wird bei 2135 cm^{-1} nur noch eine Schulter registriert und die Intensität dieser asymmetrischen Banden erscheint reduziert. Bei Temperaturen zwischen 595 und 653 K läuft die Reduktion gut ab, was an Hand des CO-Verbrauchs (nur aufgrund der Intensitätsabnahme festgestellt) ersichtlich wird. Die Reaktionsführung B bestätigt (Abb. 6.7.3.1-2), wie die Intensität der Banden bei der Reduktion zunächst zunimmt und wie sich das Intensitätsverhältnis zugunsten der niederfrequenten Bande mit steigender Temperatur verhält.

Unter 2000 cm^{-1} nehmen die Intensitäten der Banden bei 1655 , 1520 , 1444 und 1230 cm^{-1} mit steigender Behandlungstemperatur zu (Abb. 6.5.3.1). Ab 513 K deutet sich eine weitere Bande um 1550 cm^{-1} an, die nach dem Tempern bei 653 K neben einer Bande bei 1393 cm^{-1} recht intensiv geworden ist. Nach der Desorption werden nur noch schwach ausgeprägte Banden um 1550 und 1440 cm^{-1} beobachtet. Von der Probe im Red 1-Zustand ausgehend bewirkt die CO-Reduktion unter Anwendung der Versuchsführung A (Abb. 6.7.3.1-4) eine Intensitätsabnahme der Banden bei 2125 und 2170 cm^{-1} , wobei letztere rascher abgebaut wird.

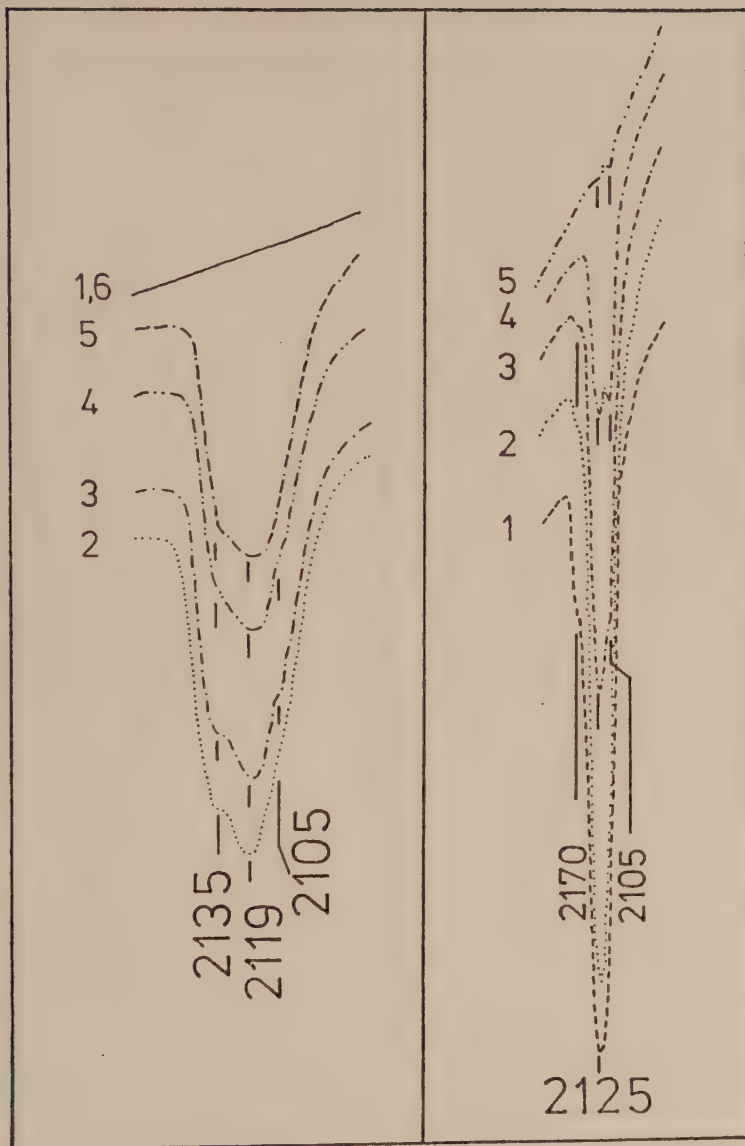


Abb. 6.7.3.1-1: Reduktion in CO der Probe 1Ni10CuAl im Ox-
zustand

1: Untergrund; 2: Zugabe von 2 Torr CO;
für je 0,5hr thermisch behandelt bei 3: 448 K;
4: 513 K; 5: 598 K; 6: 653 K;

Abb. 6.7.3.1-4: Reduktion in CO der Probe 1Ni10CuAl im Red1-
Zustand

1: 2 Torr CO; für je 0,5hr thermisch behandelt
bei 2: 493 K; 3: 513 K; 4: 593 K; 5: 623 K;

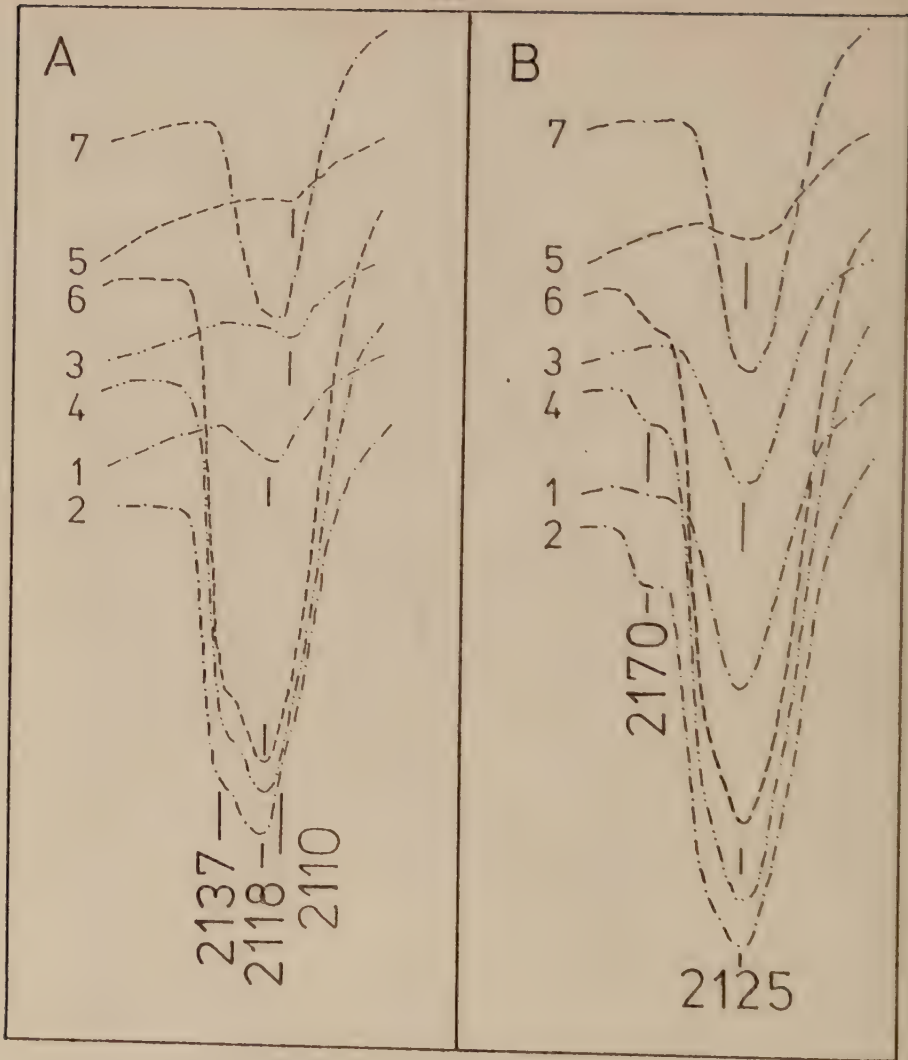


Abb. 6.7.3.1-2: Reduktion in CO der Probe 1Ni10CuAl Im A) Ox- und B) Red1-Zustand

1: in 2 Torr CO für 0,5hr bei 443 K behandelt und desorbiert bis $p = 0,017$ Torr; 2: Zugabe von 2 Torr CO; 3: für 0,5hr bei 513 K behandelt und anschließend desorbiert bis $p = 0,017$ Torr; 4: Zugabe von 2 Torr CO; 5: für 0,5hr bei 578 K behandelt und anschließend desorbiert bis $p = 0,017$ Torr; 6: Zugabe von 2 Torr CO; 7: Desorption bis $p = 0,017$ Torr (Zt);

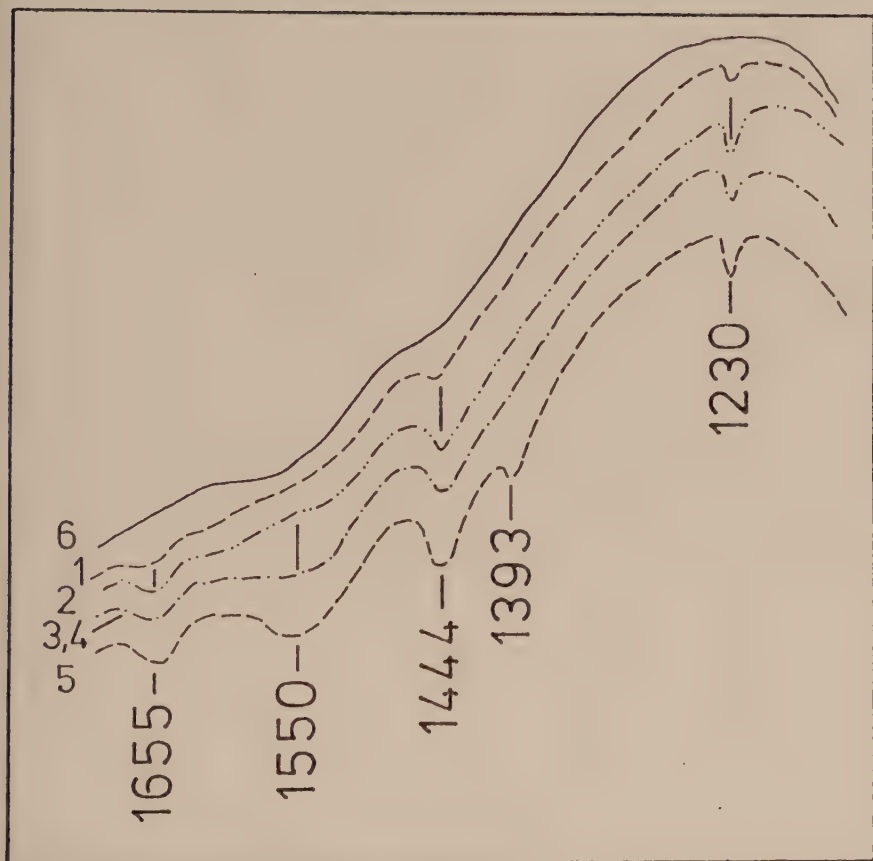


Abb. 6.7.3.1-3: Reduktion in CO der Probe 1Ni10CuAl im Ox-Zu-stand

1: 2 Torr CO; für 0,5hr thermisch behandelt
bei 2: 448 K; 3: 513 K; 4: 598 K;
5: 653 K; 6: Desorption bis $p = 0,017$ Torr
(Zt);

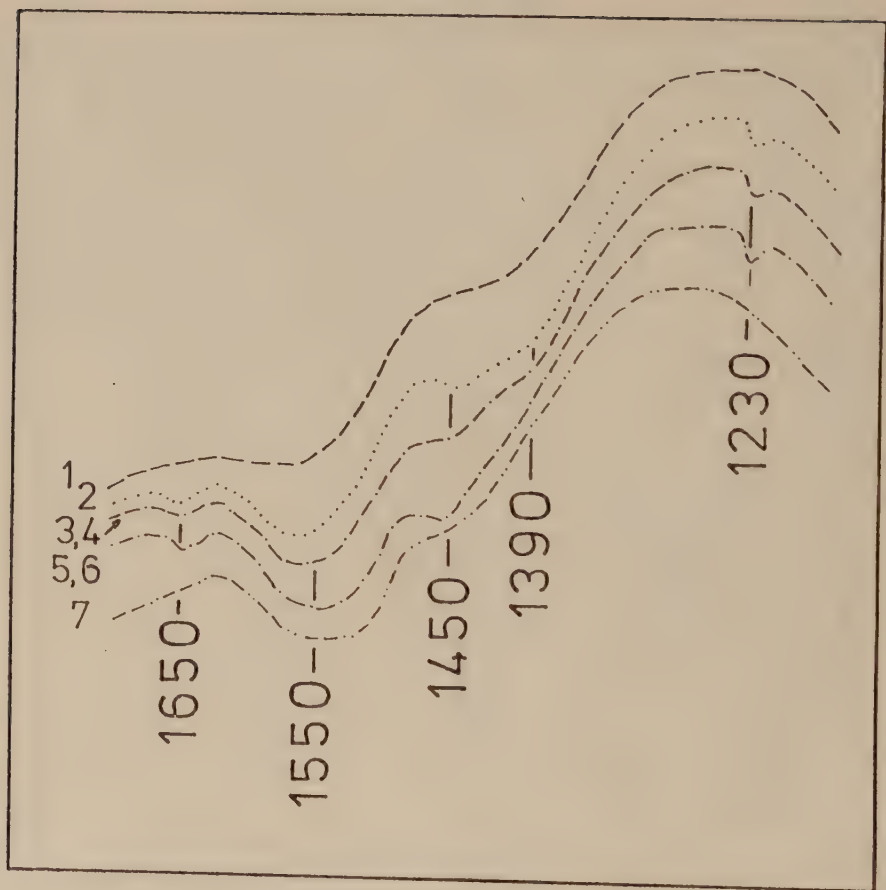


Abb. 6.7.3.1-5: Reduktion in CO der Probe 1Ni10CuAl im Red1-Zustand

1: 2 Torr CO; für je 0,5hr thermisch behandelt bei 2: 438 K; 3: 493 K; 4: 533 K; 5: 593 K; 6: 623 K; 7: Desorption bis $p = 0,018$ Torr (Zt);

Nach dem Tempern bei 533 K deutet sich an der niederfrequenten Flanke der Bande bei 2125 cm^{-1} eine Schulter an, die nach der Behandlung bei der nächst höheren Temperatur (623K) in eine Bande bei 2105 cm^{-1} übergeht. Oberhalb 593 K wird ein starker CO-Verbrauch (aufgrund des Bandenabbaus festgestellt) registriert. Versuchführung B untermauert diese Ergebnisse (Abb. 6.7.3.1-2). Im Bereich zwischen 2000 und 1000 cm^{-1} treten neben den für den Red 1-Zustand charakteristischen Banden (1550 und 1390 cm^{-1}) nach dem ersten Tempern (438 K) Banden bei 1650 , 1450 und 1230 cm^{-1} auf, die mit steigender Behandlungstemperatur intensiver werden und durch Pumpen bei Zellentemperatur (10^{-2} Torr) wieder leicht abgebaut werden können (Abb. 6.7.3.1-3). Bei gleichen Desorptionsbedingungen werden die Banden bei 1550 und 1450 cm^{-1} nicht vollständig abgebaut.

6.7.3.2 Diskussion der CO-Spektren

Exemplarisch für die Mischkatalysatoren soll die Reduktion mit CO an der Probe $1\text{Ni}10\text{CuAl}$ besprochen werden. Ausgegangen wird dabei vom Katalysator im Ox-Zustand sowie im Red 1-Zustand. Eine Versuchsdurchführung wie in Abb. 6.7.3.1-2 zeigt, daß die CO-Adsorptionskapazität nach thermischer Behandlung in CO mit steigender Temperatur (bis ca. 570 K) in Übereinstimmung mit den gravimetrischen Daten zunimmt. Hinweise auf eine stattgefundene Reduktion erhält man aus den IR-Spektren nach der Desorption bei Temperaturen höher 513 K. Die CO-Bande bei 2110 cm^{-1} zeigt die Bildung metallischen Kupfers an (s.Kap. 6.7.4.2, Abb. 6.7.3.1-1). Urteilt man nach der Veränderung des Intensitätsverhältnisses der CO-Streckschwingungsbanden bei 2135 und 2118 cm^{-1} , dann erscheint die Reduktion der oktaedrisch koordinierten Kupferionen gegenüber den Kupferionen auf Tetraederplätzen erleichtert. Dies trifft insbesondere bei Reduktionstemperaturen 513 K zu (Abb. 6.7.3.1-1). Oberhalb von 513 K werden auch tetraedrisch koordinierte Kupferionen in größerer Konzentration reduziert. Eine deutliche Steigerung der Reduktionsgeschwindigkeit tritt im Temperaturbereich zwischen 600 und 680 K ein, was durch das Ausbleiben der CO-Banden und einem Farbwechsel der Probe nach grauschwarz zum Ausdruck kommt. Ein weiteres Indiz für eine Reduktion in größerem "Ausmaß" ist die Bildung des für den Red 1-Zustand charakteristischen einzähnigen Karbonats (Abb. 6.7.2.1-3) mit den Bandenmaximen bei 1550 cm^{-1} und 1393 cm^{-1} . Durch die thermische Behandlung der Probe in CO wird auch die Konzentration der Bikarbonatspezies ($1655, 1520$ und 1230 cm^{-1}) und insbesondere die des unkoordinierten Karbonats (1444 cm^{-1}) erhöht. Führt man die CO-Behandlung einer vakuumreduzierten

Probe wie in Abb. 6.7.3.1-2 beschrieben durch, so ist bis ca. 580 K nur ein geringer Abbau der Spezies $\text{M-CO}^{\delta+}$ (2170 cm^{-1}) zu verzeichnen. Mehr Information erhält man bei der Untersuchung des CO-Konsums in Abhängigkeit von der Temperatur (Abb. 6.7.3.1-4). Gegenüber der Probe im Ox-Zustand ist jetzt schon ein gesteigerter CO-Verbrauch im Temperaturbereich zwischen 530 und 590 K festzustellen. Dabei bildet sich metallisches Kupfer (2105 cm^{-1}) in großer Konzentration. CO reduziert das bei der Vakuumreduktion gebildete Cu_2O schneller und bei tieferen Temperaturen als die Spinellphase. Es bleibt noch zu erwähnen, daß die Konzentration des einähnigen Karbonats (1550 und 1390 cm^{-1}) mit steigender Temperatur zunimmt.

6.7.4 Red 2-Zustand

6.7.4.1 CO-Spektrenbeschreibung

Im untersuchten Wellenzahlbereich zwischen 4000 und 1000 cm^{-1} treten als Folge der CO-Adsorption Banden nur zwischen 2000 und 2150 cm^{-1} auf (Abb. 6.7.4.1). Nach der ersten CO-Zugabe (0,1 Torr) stellt man bei allen Katalysatoren Banden bei 2138 cm^{-1} und 2000 cm^{-1} fest. Beträgt der Nickeloxidzuschlag 1 bzw. 3 Gew.%, so ist zusätzlich eine schwach ausgeprägte Bande bei 2102 cm^{-1} bzw. 2104 cm^{-1} zu beobachten. Die Probe 5Ni10CuAl weist eine zusätzliche Bande bei 2118 cm^{-1} auf. Bei dieser Probe bleibt nach der CO-Druckerhöhung auf 10 Torr eine Bande um 2100 cm^{-1} aus. Während an den anderen Proben die Bande um 2100 cm^{-1} mit steigendem Nickelgehalt schwächer und zu höheren Wellenzahlen hin verschoben wird, nimmt die Bande bei 2118 cm^{-1} gleichzeitig an Intensität zu. Eine mit der CO-Druckerhöhung auftretende Verschiebung der Bande um 2000 cm^{-1} wird nur an der Probe 5Ni10CuAl festgestellt. Abgesehen

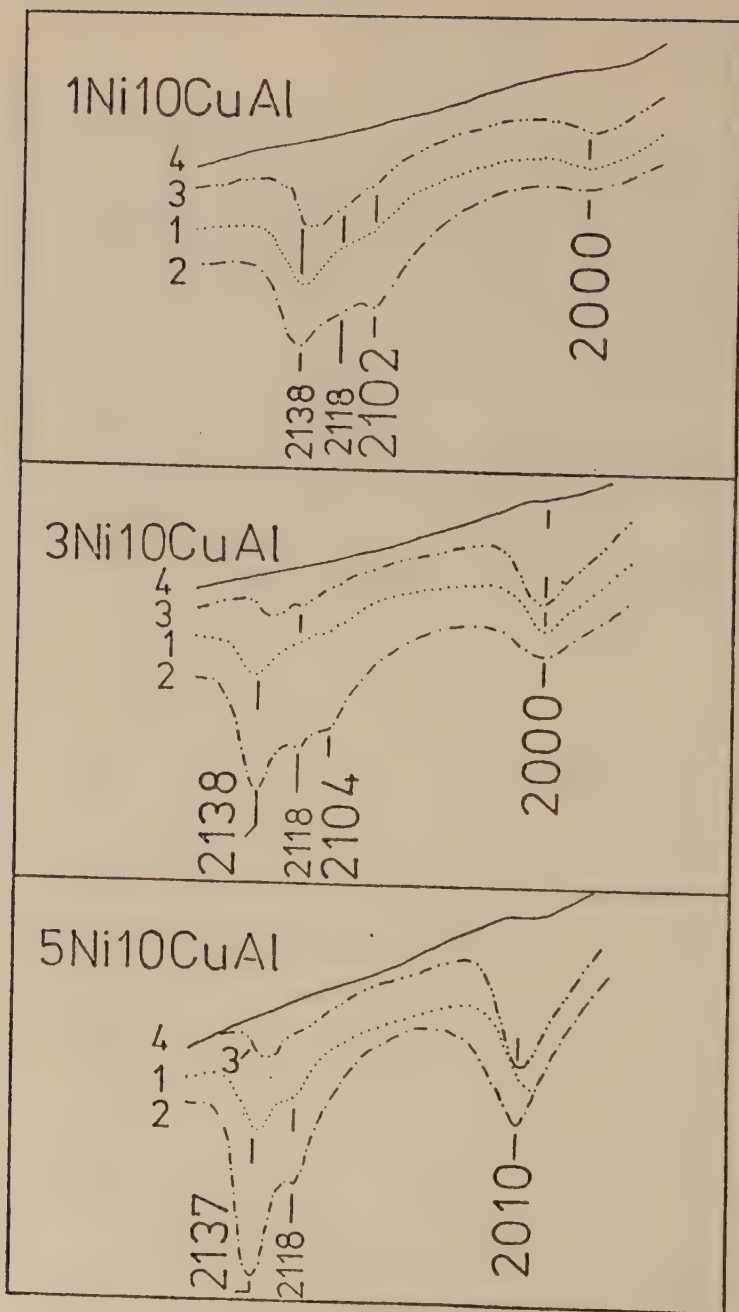


Abb. 6.7.4.1: CO-Adsorption an den Katalysatoren im Red2-Zustand

1: 0,1 Torr CO; 2: 10 Torr CO; Desorption;
 3: 0,1 Torr; 4: 10 min. bei $p = 0,01$ Torr
 gepumpt (Zt);

von der Bande um 2000 cm^{-1} führt die CO-Desorption (10^{-1} Torr) zu einer deutlichen Intensitätsabnahme der Banden. Erkennbar bleibt eigentlich nur noch die Bande bei 2138 cm^{-1} . Nach der Desorption bei 10^{-2} Torr ist bei allen Proben nur noch die Bande um 2000 cm^{-1} andeutungsweise vorhanden.

6.7.4.2 Diskussion der CO-Spektren

Auch nach der Wasserstoffreduktion der Mischkatalysatoren werden noch die für die Spinellphase charakteristischen CO Banden bei 2137 und 2118 cm^{-1} beobachtet (Abb.6.7.4.1). Da die Intensitäten dieser Banden mit steigendem Nickelgehalt zunehmen, kann auf eine durch das Nickel hervorgerufene erschwerte Reduzierbarkeit geschlossen werden. Kremser (28) hat für seine Probe 1Ni10CuAl bei gleichen Reduktionsbedingungen einen Reduktionsgrad von 67% ermittelt. Zu dem verschiebt sich mit steigendem Nickelgehalt die CO-Bande der Spezies Cu-CO zu höheren Wellenzahlen hin ($\text{CO}/10\text{CuAl} = 2096 \text{ cm}^{-1}$), wobei die Intensität dieser Bande in gleicher Richtung abnimmt. Bei der Probe 5Ni10CuAl tritt diese Bande nicht mehr auf. Als Folge des Nickelzuschlags erscheint eine weitere CO-Bande um 2000 cm^{-1} , deren Intensität mit steigendem Nickelgehalt deutlich zunimmt. Die Autoren Eischens (163) und Hobert (164) berichteten als erste von einer CO-Bandenverschiebung der Spezies Ni-CO (bis zu $\Delta\tilde{\nu} = 45 \text{ cm}^{-1}$) zu niedrigeren Wellenzahlen hin, wenn man dem Nickel Kupfer zusetzte. In den letzten Jahren waren Ni/Cu-Legierungen oft Gegenstand von Untersuchungen und es zeigte sich, daß der Darstellungsprozeß der Legierungen in entscheidendem Maß die Metallkonzentration in Oberfläche und Volumen beeinflusst. So konnten Ertl und Küppers (165) eine Ni/Cu-Probe mit gleicher Oberflächen- und Volumenzusammensetzung herstellen, während Cadenhead und Wagner (166) nach der Vorhersage von Sachtler et al. (167) eine Probe mit konstanter Kupferkonzentration (Cu-angereichert) in der Oberfläche bei Variation in großem Bereich der Volumenzusammensetzung herstellten. Letztendlich wird die Zusammensetzung von Oberfläche

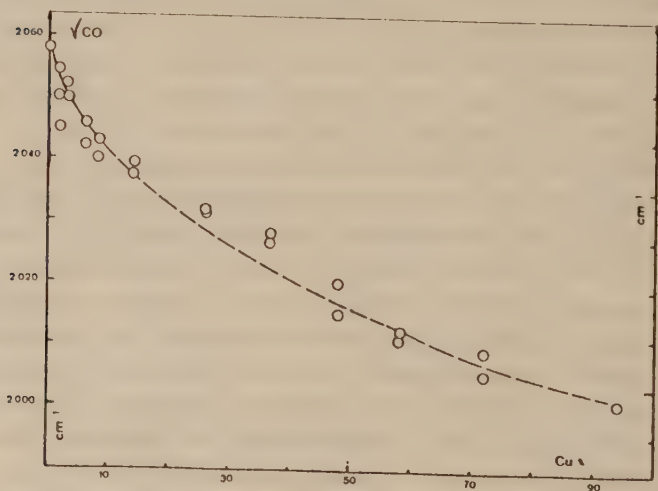
und Volumen von stark temperaturabhängigen Diffusionsprozessen bestimmt (121,168), die zusätzlich auch noch von der Art der Gasphase beeinflusst werden können (169).

Diese Faktoren spielen bei den IR-Untersuchungen (170, 171) der SiO_2 geträgerten Ni/Cu-Legierungen auch eine entscheidende Rolle. Soma-Noto und Sachtler (170) reduzierten ihre Proben bei 623 K in strömenden Wasserstoff und evakuierten anschließend bei gleicher Temperatur. Die anschließende CO-Adsorption zeigte, daß die Bandenposition der Spezies Ni-CO (2020 cm^{-1}) im untersuchten Zusammensetzungsbereich ($0,5 \leq \text{Cu} \leq 70\%$) konstant blieb. Die Untersuchung von Dalmon et al. (171) führt im gleichen Zusammensetzungsbereich ($0 \leq \text{Cu} \leq 72\%$) zu konträren Ergebnissen. Allerdings reduzierten sie ihre Proben in strömenden Wasserstoff bei 923 K (wenn $\text{Cu} < 40\%$ beträgt), sonst bei 1273 K. Beobachtet wurde eine stetige CO-Bandenverschiebung von 2058 cm^{-1} (0% Cu) nach 2005 cm^{-1} (72% Cu) mit steigender Kupferkonzentration. Gleichzeitig verschiebt sich die CO-Bande der Spezies Cu-CO mit abnehmender Kupferkonzentration von 2105 cm^{-1} (100%) nach 2138 cm^{-1} (ca. 2% Cu). Das letzte Ergebnis steht mit der in dieser A. gefundenen CO-Bandenverschiebung in vollem Einklang, während die CO-Bandenverschiebung der Spezies Ni-CO zu höheren Wellenzahlen hin erst bei der Probe $5\text{Ni}10\text{CuAl}$ eintritt ($2000 \rightarrow 2010 \text{ cm}^{-1}$). Aufgrund der Übereinstimmung der IR-Resultate mit denen aus der Literatur wird die Bildung einer Cu/Ni-Legierung während der H_2 -Reduktion vorgeschlagen. Legt man die Daten von Dalmon et al. (171) einer Konzentrationsabschätzung der in dieser Arbeit gebildeten Legierungen zugrunde (s. Abb. 6.7.4.2), dann sollte der Kupferanteil der Proben $1\text{Ni}10\text{CuAl}$ und $3\text{Ni}10\text{CuAl}$ bei nahe 100% liegen, während

er bei der Probe 5Ni10CuAl auf knapp 70% abgeschätzt wird. Die Abschätzung ist durch die Schwierigkeit der genauen Bestimmung der Bandenlage (die Bandenbreite nimmt mit abnehmender Nickelkonzentration zu) beeinträchtigt.

Aufgrund der Bandenposition von CO an Ni in Ni/Cu-Legierungen darf man annehmen, daß Kupfer Elektronen auf Nickel überträgt. Durch die erhöhte d-Elektronendichte des Nickels ist es durch Rückbindung möglich, daß mehr Ladung in antibindende Orbitale (π^*) des CO gelangt und somit die Frequenz deutlich erniedrigt wird. Die ausgeprägte CO-Bindungsstörung dürfte auch gleichzeitig eine Erklärung für die erschwerte CO-Desorption von Ni/Cu-Legierungen darstellen.

Abb. 6.7.4.2: Die Banderposition der Spezies Ni - CO in Abhängigkeit vom Kupfergehalt in der Cu/Ni-Legierung



6.7.4.3 NO-Adsorption

Die NO-Adsorption an den H_2 -reduzierten Mischkatalysatoren (Abb. 6.7.4.3) unterscheidet sich von der NO-Adsorption an der Probe 10CuAl in drei Punkten.

- a) Das Maximum der NO-Streckschwingungsbande ist zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben (1850 cm^{-1}).
- b) Die Spezies $M^{\delta+}-NO^{\delta-}$ ($1700-1500\text{ cm}^{-1}$) kann nicht nachgewiesen werden.
- c) Die Anionenbildung ist stark reduziert.

Punkt b) läßt vermuten, daß nach der ersten NO-Adsorption am Metall (Cu; Legierung) eine rasche Oxidation zu Cu^+ stattfindet (1845 cm^{-1}). Mit steigendem NO-Druck und zunehmender Kontaktzeit verbreitert sich die Bande bei 1850 cm^{-1} an der höherfrequenten Flanke. Die Bandenverbreiterung rührt wahrscheinlich von der NO-Adsorption an Cu^{2+} sowie an Ni und/oder Ni^{2+} her. Eine thermische Behandlung bei 473 K begünstigt die Oxidation der Metalle und somit nimmt die Konzentration der entsprechenden Spezies zu. Oberhalb 473 K gewinnt die NO-Dissoziation an Bedeutung, wodurch die Oberfläche durch Sauerstoff (und die gebildeten Anionen) für die weitere NO-Adsorption blockiert wird (Intensitätsabnahme der Bande bei 1850 cm^{-1}). Von den in Kap. 6.4 diskutierten Anionen werden die Spezies mit der Bande bei 1230 cm^{-1} sowie ein Nitrat (Nitrit) mit der möglichen Struktur $Cu^{2+}-O-NO_2$ ($Cu^{2+}-O-NO$) gebildet.

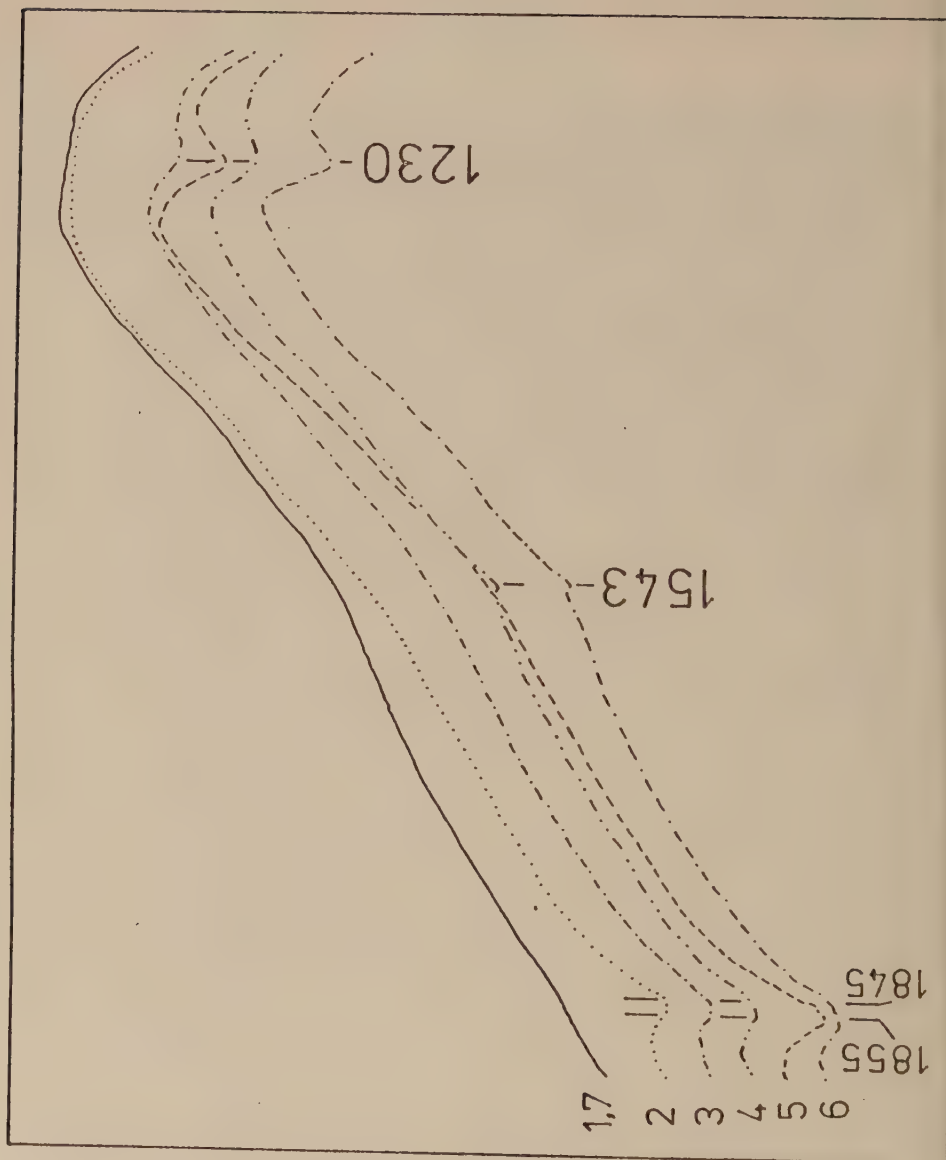


Abb. 6.7.4.3: NO-Adsorption an 1Ni10CuAl im Red2-Zustand und thermische Behandlung
 1: Untergrund; 2: 1 Torr NO; 3: 10 Torr NO;
 4: 20 Torr NO; für je 0,5hr thermisch be-
 handelt bei 5: 438 K; 6: 493 K; 7: Desorption
 bis $p = 0,02$ Torr (Zt);

6.7.5 Reoxidation

6.7.5.1 CO-Spektrenbeschreibung

Die Reoxidation der H_2 -reduzierten Mischkatalysatoren wird in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks und der Reoxidationsdauer untersucht. Dazu werden die im Kapitel 6.5.5 beschriebenen Versuchsdurchführungen angewandt. Da die Bandenentwicklung der bei der Probe 10CuAl analog ist, soll sie nur noch einmal in Kurzfassung beschrieben werden.

Bei einem Sauerstoffpartialdruck von ca. 10^{-4} Torr verschiebt sich mit fortschreitender Reoxidationsdauer die CO-Bande von 2104 nach 2110 cm^{-1} (Abb. 6.7.5.1-1). Gleichzeitig nimmt die Intensität der Bande um 2000 cm^{-1} deutlich ab und verschiebt sich nach 2008 cm^{-1} . Ebenso entstehen während der Reoxidation mit zunehmender Zeit Banden bei 2170 und 2125 cm^{-1} . Die Reoxidation bei einem Sauerstoffpartialdruck von ca. 10^{-3} Torr und anschließende CO-Adsorption führt zu einer völlig anderen Bandegestalt, die für den Red 1-Zustand charakteristisch ist (Banden bei 2170 und 2125 cm^{-1}).

Die Reoxidation der Katalysatoren in 100 Torr O_2 bei 953 K und anschließende CO-Adsorption führt zu Spektren (Abb. 6.7.5.1-2), die denen im Kapitel 6.7.1 gleichen. Bei niedrigem CO-Druck (0,1 Torr) ist die niederfrequente Bande die intensivere, sofern der Nickelzuschlag null oder ein Prozent beträgt. Bei höheren prozentualen Nickzuschlägen sind die Intensitätsverhältnisse umgekehrt. Die Intensitäten der Banden bei 2138 und 2118 cm^{-1} sind bei nickelhaltigen Proben gegenüber den nickelfreien Proben höher. Bei einem CO-Druck von 10 Torr ist die ähnliche Intensität dieser Banden bei der Probe 3Ni10CuAl

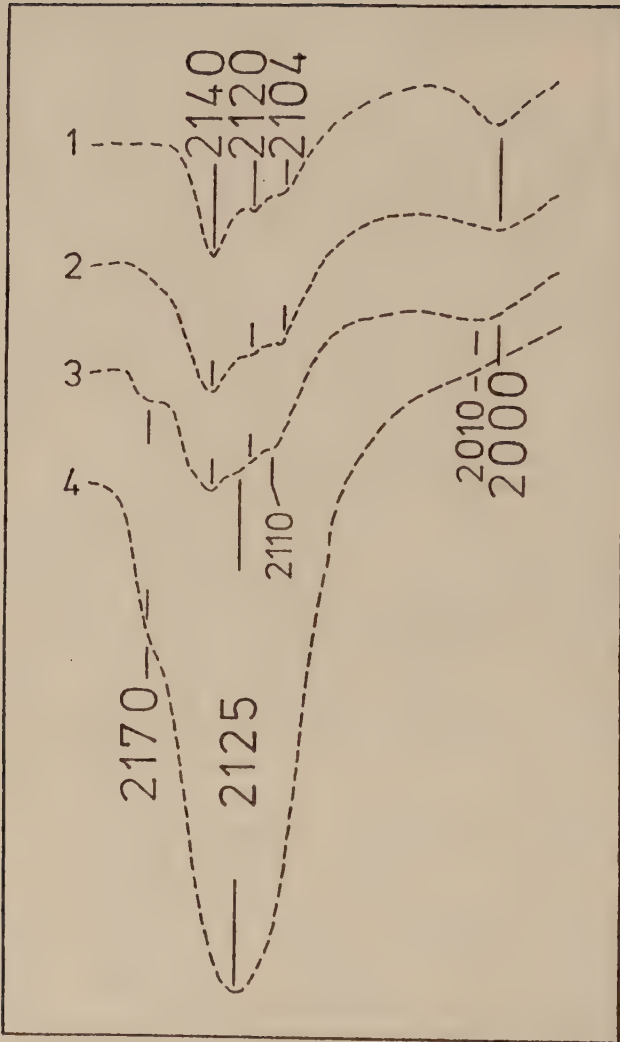


abb. 6.7.5.1-1: Reoxidation der Probe 3Ni10CuAl in Abhängigkeit von Zeit und Sauerstoffpartialdruck bei 953 K

1: 20 min.; $P_{O_2} = 10^{-4}$ Torr;

2: 2hr; $P_{O_2} = 10^{-4}$ Torr;

3: 11hr; $P_{O_2} = 10^{-4}$ Torr;

4: 12hr; $P_{O_2} = 10^{-3}$ Torr;

es sind jeweils 10 Torr CO anschließend adsorbiert worden;

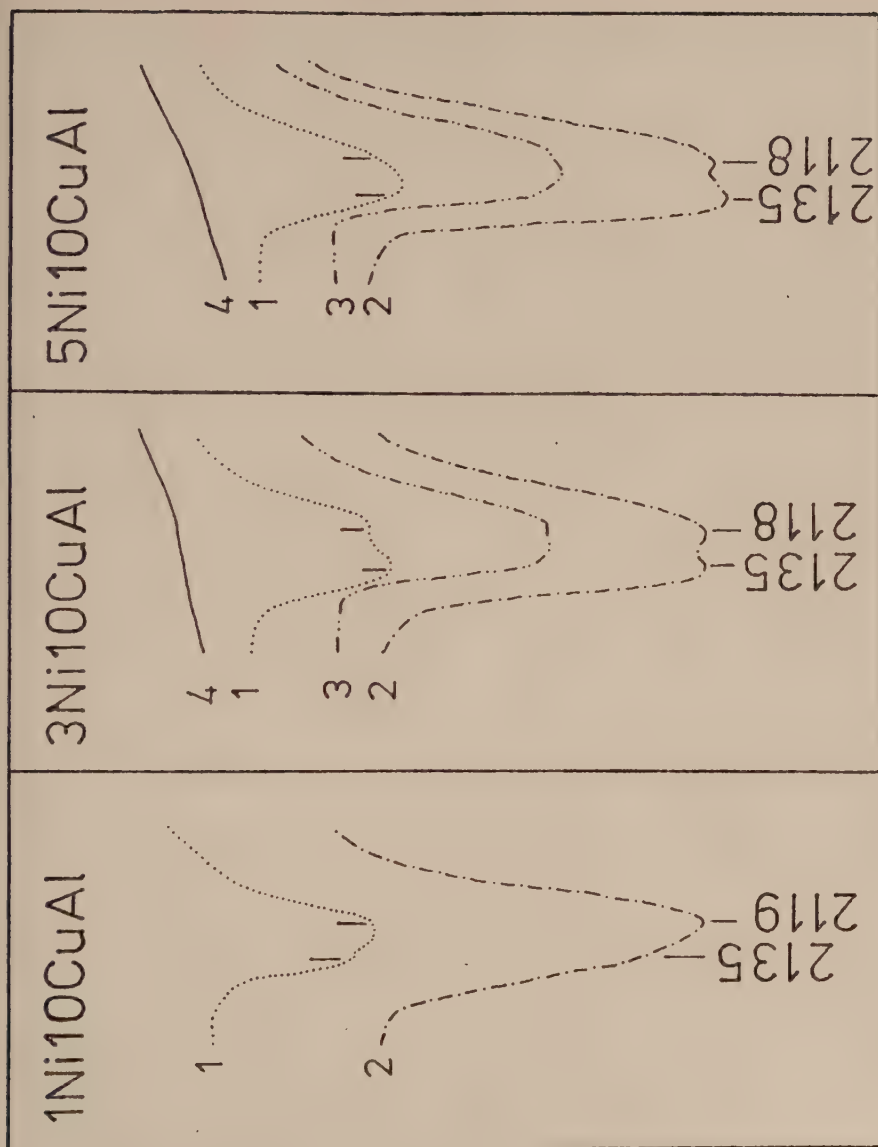


Abb. 6.7.5.1-2: Reoxidation der Katalysatoren in 100 Torr O_2 bei 953 K und CO-Adsorption
 1: 0,1 Torr CO; 2: 10 Torr CO; Desorption:
 3: 0,1 Torr; 4: 10 min. bei $p = 0,01$ Torr
 gepumpt (Zt);

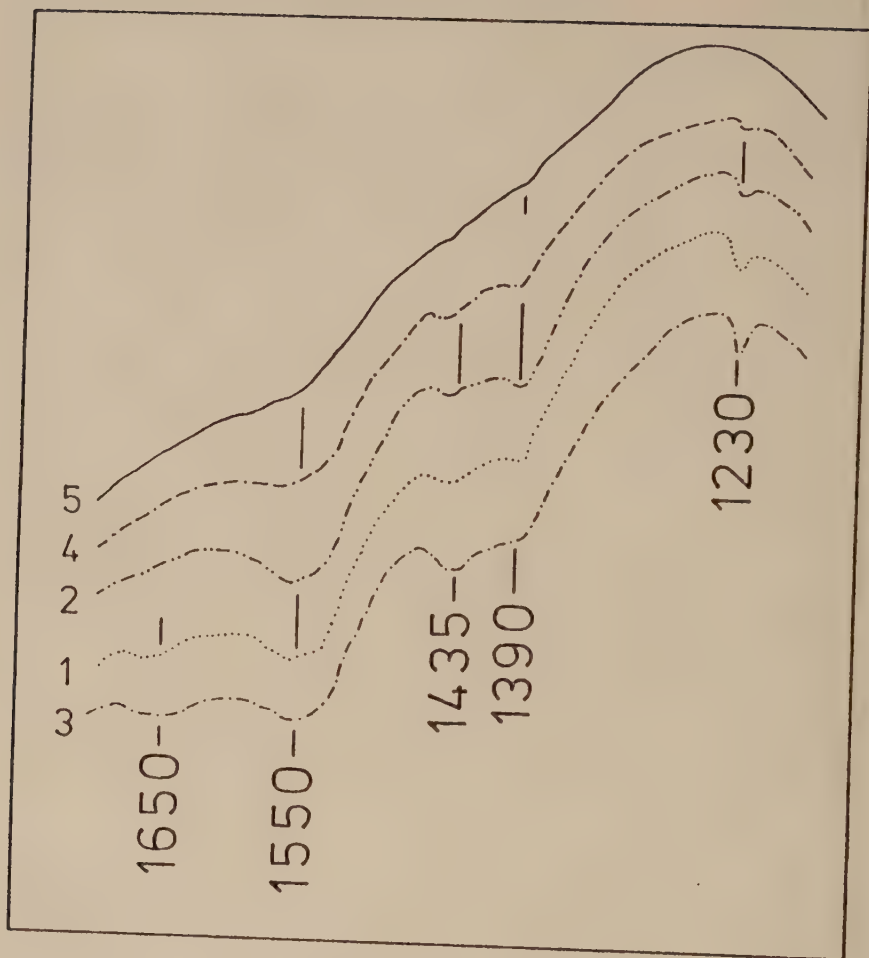


Abb. 6.7.5.1-3: CO-Adsorption an reoxidierter

Abb. 6.7.5.1-3: CO-Adsorption an reoxidierter Probe 1Ni10CuAl

1: 0,1 Torr CO; 2: 10 Torr CO; Desorption:

3: 0,017 Torr; 4: 10min. bei $p = 0,002$ Torr

gepumpt (Zt); 5: 0,5hr bei $p = 0,001$ Torr

gepumpt (Zt);

und das Intensitätsverhältnis zugunsten der hochfrequenten Bande bei der Probe $5\text{Ni}10\text{CuAl}$ hervorzuheben. Unter 2000 cm^{-1} werden sowohl die für den Ox-Zustand charakteristischen Banden ($1650, 1520, 1435$ und 1232 cm^{-1}) als auch die für den Red 1-Zustand charakteristischen Banden (1550 und 1390 cm^{-1}) registriert (Abb. 6.7.5.1-3). Bei der Desorption (10^{-3} Torr) bleiben nur die beiden letztgenannten Banden andeutungsweise erhalten.

6.7.5.2 Diskussion der CO-Spektren

Die Reoxidation der in Wasserstoff reduzierten Mischkatalysatoren bei geringem Sauerstoffpartialdruck (10^{-4} - 10^{-3} Torr) verläuft analog zur Reoxidation des CuAl_2O_4 (Kap. 6.5.5). Der Abb. 6.7.5.1-1 entnimmt man, daß während der zweistündigen thermischen Behandlung bei 953 K ($P_{\text{O}_2} \sim 10^{-4}$ Torr) Nickel in der Legierungsoberfläche oxidiert wird (Intensitätsabnahme der CO-Bande bei 2000 cm^{-1}). Hinweise für eine (teilweise) Oxidation des Kupferanteils in der Legierung gibt es nicht. Dem gegenüber wird metallisches Kupfer (oder die sehr kupferreiche Phase) "anoxidiert", was durch CO-Bandenverschiebung von 2104 nach 2106 cm^{-1} angezeigt wird. Eine fortschreitende Oxidation dieser Phase findet mit zunehmender Reoxidationszeit (11hr) statt. Dabei nimmt die Kupfermetallkonzentration zugunsten des Cu_2O ab. Die verlängerte Reoxidationszeit wirkt sich auch auf die Oberflächenkupferkonzentration der Legierung aus. Die CO-Bandenverschiebung von 2000 cm^{-1} nach 2010 cm^{-1} könnte durch die Abnahme der Kupferkonzentration in der Oberfläche verstanden werden (vgl. 6.7.4). Cu_2O als Oxidationsprodukt wird durch das Erscheinen der Banden bei 2170 und 2125 cm^{-1} angezeigt. Zur Cu_2O -Bildung in größerer Konzentration ist eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks auf ca. 10^{-3} - 10^{-2} Torr notwendig. Sodann existieren keine Hinweise auf vorhandene Metallphasen mehr.

Eine Reoxidation in 100 Torr O_2 bei 953 K führt zur Spinellphase der Katalysatoren zurück (Abb. 6.7.5.1-2). Dabei scheint das Verhältnis von Kupfer auf tetraedrischen zu Cu auf oktaedrischen Plätzen gegenüber der Probe $1\text{Ni}10\text{CuAl}$ im oxidierten Zustand unverändert. Bei den Proben mit höheren Nickelzuschlägen ist entweder eine ausgeglichene Verteilung (Probe: $3\text{Ni}10\text{CuAl}$) oder

eine stärkere Besetzung der Oktaederplätze (Probe 5Ni10CuAl) zu beobachten. Diese Unterschiede zu den Proben im Ox-Zustand resultieren wahrscheinlich aus den verschiedenen Darstellungsbedingungen wie

- a) weitgehend wasserfreie O_2 -Atmosphäre
- b) niedrigere Temperatur (953 K)
- c) kürzere Darstellungsperiode (12 hr)

Die mögliche Beeinflussung der Kationenverteilung auf Oktaeder- und Tetraederplätze durch die unter a-c genannten Faktoren haben Borello et al. (89) für den Fall eines Nickeloberflächenspinells aufgezeigt.

Die 90%ige Dehydroxylierung der Proben vor der Reoxidation soll nicht unerwähnt bleiben. Nach Friedman et al. (14) steigt die Konzentration von tetraedrisch koordiniertem Kupfer mit zunehmender Zeit, sofern die Temperatur größer als 870 K ist.

Der Bereich zwischen 2000 und 1000 cm^{-1} (Abb. 6.7.5.1-3) zeigt neben den für den oxidierten Zustand charakteristischen Banden (HCO_3^- : 1650, 1520, 1230 cm^{-1} ; CO_3^{2-} : 1435 cm^{-1}) und die für den Red 1-Zustand charakteristischen Banden (CO_3^{2-} : 1570 und 1390 cm^{-1}).

7. NO/CO-Umsatzversuche

7.1 CO-Vorbelegung

Das nach der CO-Voradsorption am Katalysator im Red-2-Zustand zugegebene NO verursacht den Abbau der CO-Schwingungsbande bei 2097 cm^{-1} (Abb. 7.1.-1). Wie die XPS-Ergebnisse zeigen (35), läuft die Oxidation des metallischen Kupfers mit NO bei 473 K binnen weniger Minuten ab. Neben dem Abbau der Bande bei 2097 cm^{-1} zeigt auch das Erscheinen der Bande bei 2176 cm^{-1} , die nur in Gegenwart von Cu_2O auftritt (6.5.2), den Wechsel der Oxidationsstufe des Kupfers an. Die Rückbildung der metallischen Kupferphase ist in CO bei 520 K möglich, wobei nach 30 Minuten der thermischen Behandlung auch noch Cu(I) vorliegt (2176 cm^{-1}).

Oberhalb 2000 cm^{-1} werden nach der NO-Zugabe drei weitere Banden registriert. Eine während der Reaktion auftretende N_2O -Bildung (2208 cm^{-1}) wird durch den Vergleich mit den Spektren der N_2O -Adsorption an der Probe (Abb. 7.1.-2) nahe gelegt. Die N_2O -Adsorption am Trägermaterial sowie die in der Tabelle (7.1.-2) zusammengestellten Daten deuten auf die Adsorption des während der Reaktion gebildeten N_2O am Trägermaterial hin. Da während der NO/CO-Reaktion am Trägermaterial kein N_2O festzustellen ist, darf angenommen werden, daß NO am Kupfermetall dissoziiert und der atomare Stickstoff zum Trägermaterial difundiert, wo er mit NO aus der Gasphase zu N_2O reagiert ($\text{Al}^{3+}\text{N-NO}$). Aus der Abbildung 7.1.-1 geht hervor, daß N_2O leicht zu desorbieren ist (besonders bei erhöhter Temperatur). Es kann allerdings auch mit CO zu CO_2 und N_2 reagieren. Die neben der N_2O -Bande auftretenden Banden haben ihr Maximum bei 2258 und 2232 cm^{-1} . Der Einsatz von isotoopenmarkier-

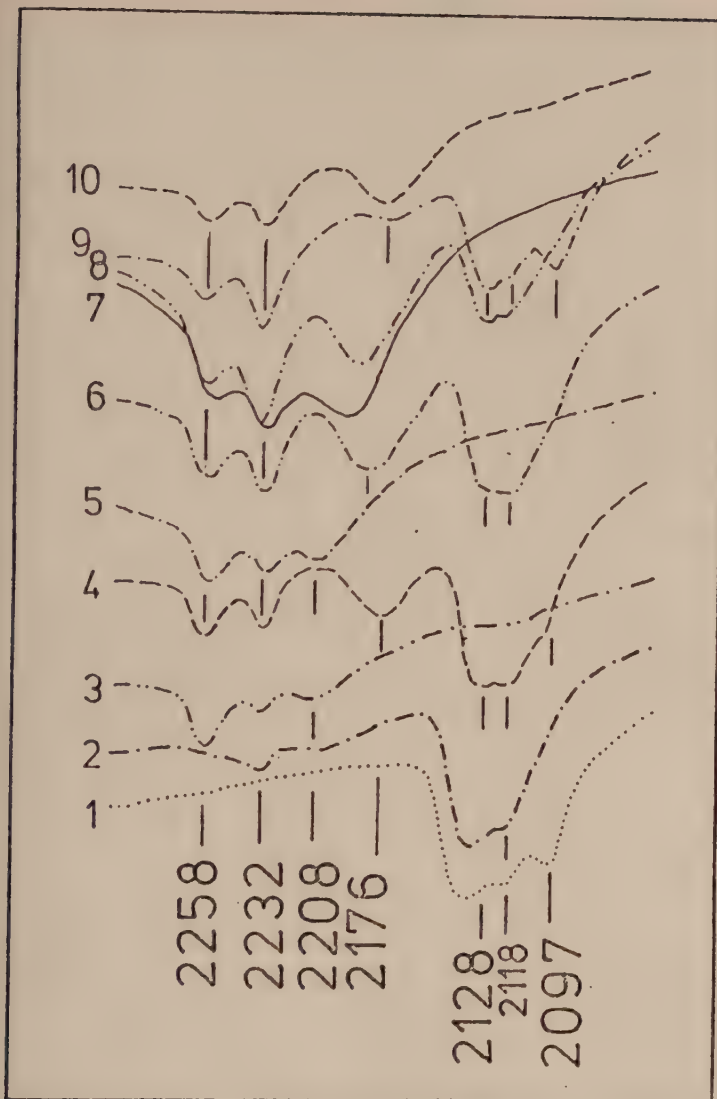


Abb. 7.1-1: NO/CO-Reaktion an 10CuAl im Red2-Zustand

1: 10 Torr CO voradsorbiert; 2: Zugabe von 10 Torr NO; 3: Desorption bis $p = 0,017$ Torr (Zt); 4: Zugabe von 10 Torr CO; 5: Zugabe von 10 Torr NO und für 0,5 hr bei 443 K behandelt; bei gleicher Temp. desorbiert bis $p = 0,017$ Torr; 6: Zugabe von 10 Torr CO; 7: Zugabe von 10 Torr NO und für 0,5 hr bei 503 K behandelt; bei gleicher Temp. desorbiert bis $p = 0,017$ Torr; 8: Zugabe von 10 Torr

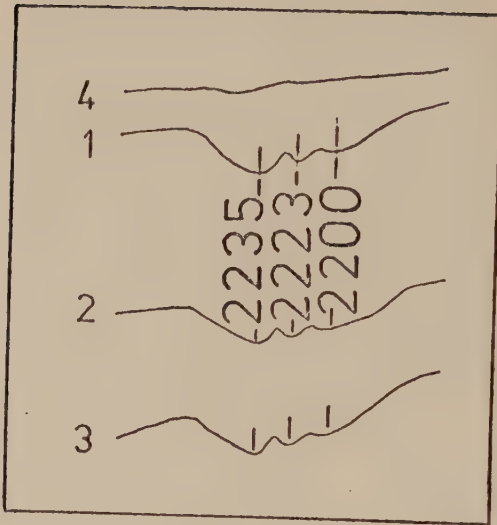


Abb. 7.1-2: N₂O-Adsorption (14 Torr) an verschiedenen Proben
1: γ -Al₂O₃ im Red1-Zustand; 2: 10CuAl im Ox-Zustand;
3: 10CuAl im Red2-Zustand und 4: anschließende Desorption bis $p = 0,1$ Torr (Zt);

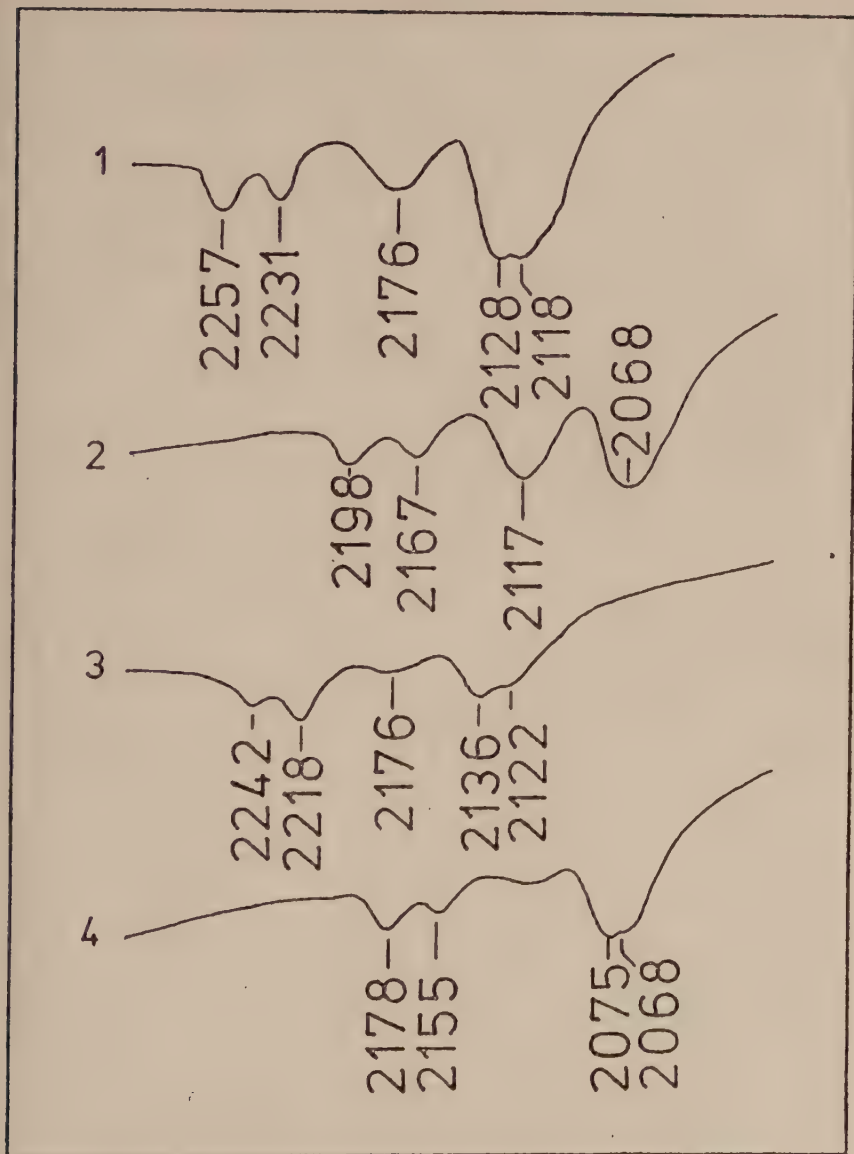


Abb. 7.1-3: NO/CO-Reaktion an 10CuAl im Red2-Zustand bei Einsatz der Isotope ^{13}C und ^{15}N

1: $^{12}\text{CO}/^{14}\text{NO}$; 2: $^{13}\text{CO}/^{14}\text{NO}$;

3: $^{12}\text{CO}/^{15}\text{NO}$; 4: $^{13}\text{CO}/^{15}\text{NO}$;

beide Komponenten liegen jeweils mit $p = 10$ Torr vor;

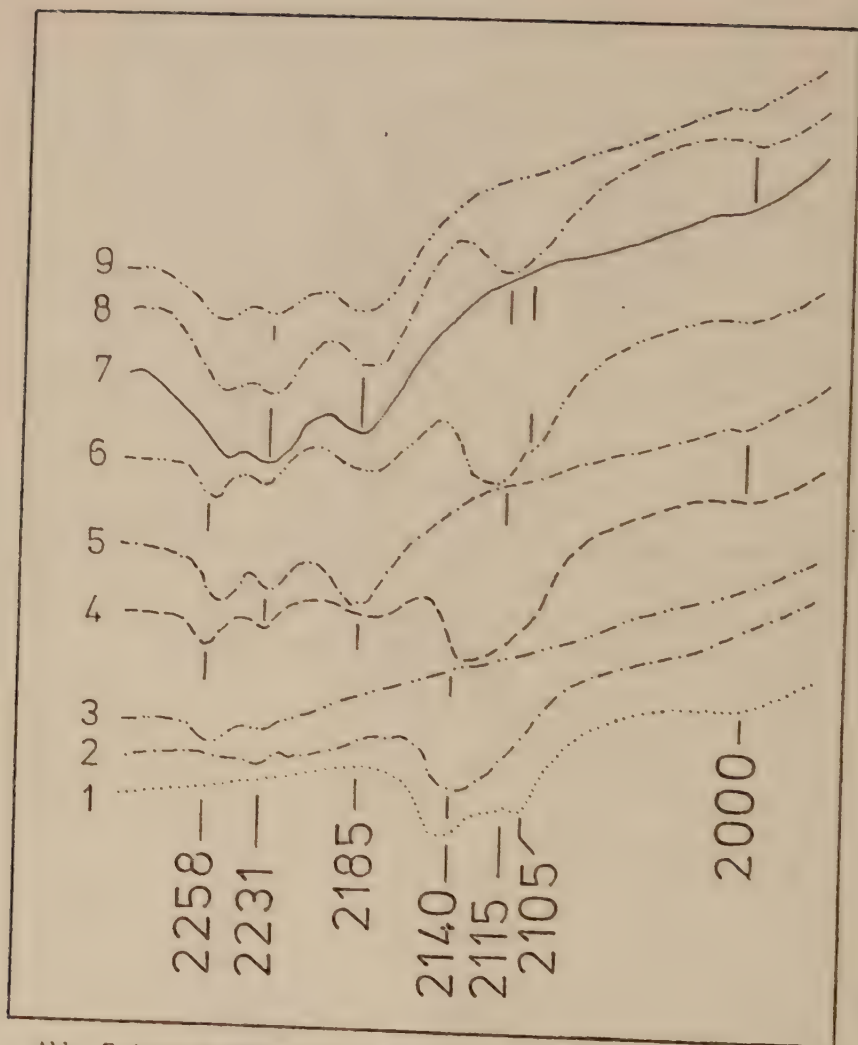


Abb. 7.1-4: NO/CO-Reaktion an Ni₁₀CuAl im Red₂-Zustand
 1: 10 Torr CO voradsorbiert; 2: Zugabe von
 10 Torr NO; 3: Desorption bis $p = 0,017$ Torr (Zt)
 4: Zugabe von 10 Torr CO; 5: Zugabe von 10 Torr
 NO und für 0,5hr bei 448 K behandelt; bei gleicher
 Temp. abgepumpt bis $p = 0,017$ Torr; 6: Zugabe
 von 10 Torr CO; 7: Zugabe von 10 Torr NO und für
 0,5hr bei 513 K behandelt; bei gleicher Temp.
 desorbiert bis $p = 0,017$ Torr; 8: Zugabe von
 10 Torr CO; 9: Desorption bis $p = 0,017$ Torr (Zt)

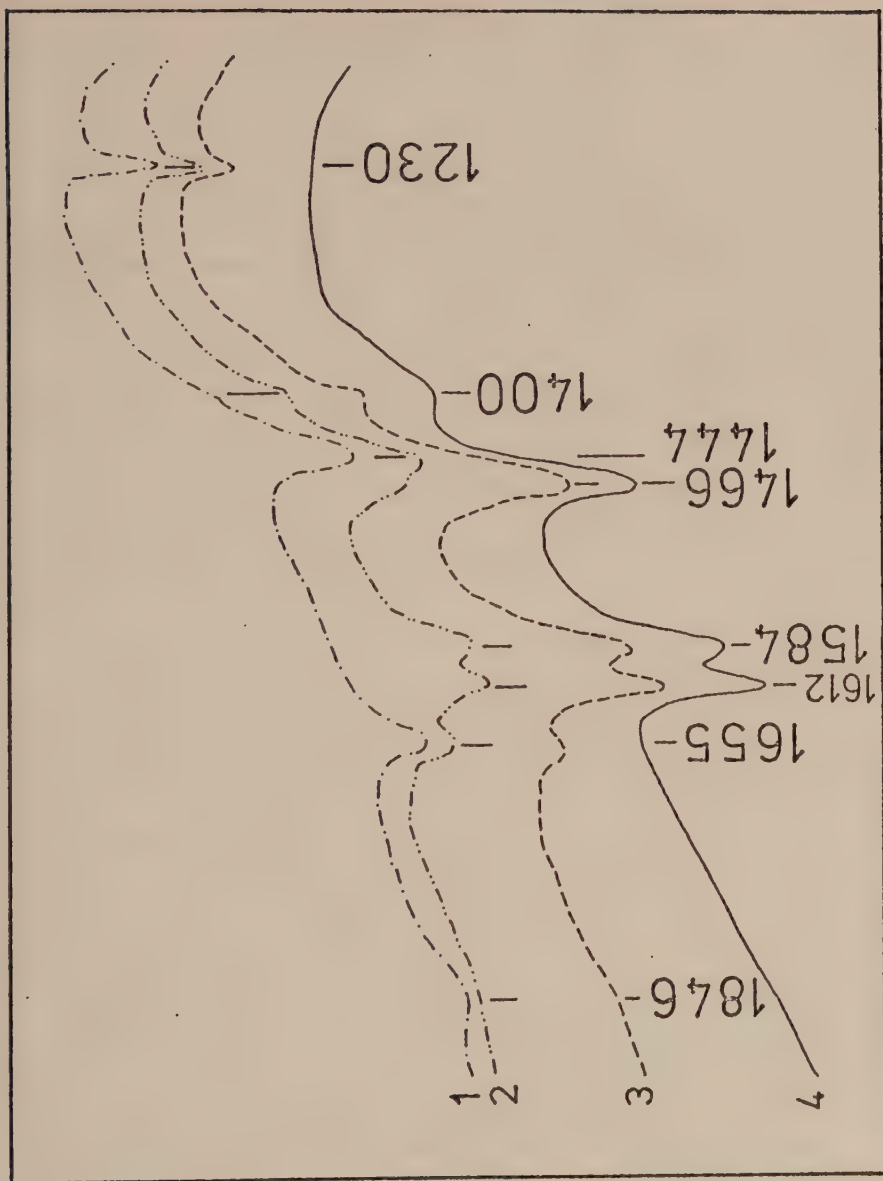


Abb. 7.1-5: NO/CO-Reaktion an 1Ni10CuAl im Red2-Zustand
 10 Torr CO voradsorbiert; 1: Zugabe von 10 Torr
 NO; für 0,5hr thermisch behandelt bei 2: 443 K;
 3: 513 K; Desorption bis $p = 0,017$ Torr (Zt);

Tabelle 7.1-1: Isocyanatbanden und deren Verschiebung durch Isotopeneinsatz

System	$^{12}\text{CO}/^{14}\text{NO}$	$^{12}\text{C} - ^{13}\text{C}$	$^{12}\text{CO} - ^{15}\text{NO}$	$^{14}\text{N} - ^{15}\text{N}$	Zuordnung	Lit.
Ru/SiO ₂	2180	-60	2163	-17	Ru-NCO	176
Ru/Al ₂ O ₃	2265 2244	./.	./.	./.	NCO NCO	177
Al/Al ₂ O ₃	2261 2130	-62 -56	2249 2112	-12 -18	NCO NCO	4
Rh/Al ₂ O ₃	2254 2232	-59 -59	2237 2215	-17 -17	NCO NCO	178
Ni/SiO ₂	2201	-63	2188	-13		160
CuO/SiO ₂	2200				Cu ⁺ NCO ⁻	9
Cu / Al ₂ O ₄	2258 2231	-60 -64	2242 2218	-16 -13	NCO NCO	diese Arbeit

Einsatz von $^{13}\text{CO}/^{15}\text{NO}$: - NCO - 2178 cm⁻¹ und NCO⁻ - 2155 cm⁻¹

Tabelle 7.1.-2: N₂O-Absorptionsbanden

System				Lit.
Gasphase	2223,5			
Al ₂ O ₃	2242		2218	96
γ-Al ₂ O ₃	2235	2223	2000	diese Arbeit
Cu/Al ₂ O ₃	2235	2223	2000	diese Arbeit
CuO/SiO ₂	2240		M-NNO od. M-ONN	9
Ru/Al ₂ O ₃	2238		2214	177
Rh/Al ₂ O ₃	2245		R1-ONN	8

Tabelle 7.1-3: Experimentell ermittelte und berechnete
Bandenpositionen des Isocyanats

Isotopen	kovalent geb.		ionisch geb.	
	exp.	berechnet	exp.	berechnet
NO/CO	2258 cm ⁻¹	-	2232 cm ⁻¹	-
NO/ ¹³ CO	2198 "	2207 cm ⁻¹	2168 "	2184 cm ⁻¹
¹⁵ NO/CO	2237 "	2242 "	2215 "	2197 "
¹⁵ NO/ ¹³ CO	2178 "	2176 "	2155 "	2150 "

ten Molekülen (Abb.7.1.-3) weist das gleichzeitige Vorhandensein von Stickstoff und Kohlenstoff in den Spezies nach. Die in der Literatur allgemein anerkannte Zuordnung von Unland (172) wird für die beiden Banden übernommen. Es handelt sich demnach um ein kovalent (-NCO) und ein ionisch (NCO^-) gebundenes Isocyanat. In der Tabelle 7.1.-1 sind die bei der NO/CO-Reaktion an verschiedenen Katalysatoren beobachteten Bandenmaxima der Isocyanatspezies sowie die durch Isotopeneinsatz bedingten Bandenverschiebungen zusammengestellt. Die experimentell ermittelten Bandenpositionen sind in der Tabelle 7.1-3 berechneten Werten gegenübergestellt. Die nur "mäßige" Übereinstimmung der Werte ist auf die Einfachheit des mathematischen Ansatzes zurückzuführen (vgl. Kap.9). Wie im Fall des N_2O wird die Isocyanatbildung in Abwesenheit des Kupfers nicht beobachtet. Nach einem Vorschlag von Solymosi et al. (173) sowie von Dalla Betta und Shelef (174) sollen sich die Isocyanatspezies am Trägermaterial befinden. Der Tabelle 7.1.-1 entnimmt man, daß die Bandenposition der Isocyanatspezies nicht von der Art des Metalls sondern vom Trägermaterial abhängt. Die Autoren (173,174) bevorzugen die Deutung, wonach der Stickstoff die zum Träger difundierende Spezies ist und dort mit CO reagiert. Diese Erklärung wird in dieser Arbeit übernommen und sie steht mit der N_2O -Bildung in vollem Einklang. Es bleibt nur noch zu erwähnen, daß bei dieser Reaktionsführung die Isocyanatbildung bei erhöhter Temperatur (520 K) begünstigt wird und daß diese Spezies bei gleicher Temperatur durch Pumpen nicht völlig abgebaut wird.

Führt man die CO/NO-Reaktion in gleicher Weise an den H_2 -reduzierten Mischkatalysatoren durch, dann registriert man eine zur Probe 10CuAl analoge Spektrenfolge, wie sie

in der Abbildung 7.1-4 exemplarisch für Mischkatalysatoren wiedergegeben ist. Die nach der Voradsorption von CO auftretende Bande bei 2000 cm^{-1} (Ni-CO) erscheint nach der NO-Zugabe nicht mehr. Der Austausch des CO/NO-Gemisches gegen CO zeigt, daß eine Oxidation der Cu/Ni-Legierung mit NO unter den Bedingungen auszuschließen ist. Den IR-Spektren zufolge, gilt dies bis zu Temperaturen um die 570 K . Der Abbau der Bande bei 2000 cm^{-1} ist vielmehr auf die Verdrängung des CO durch NO zurückzuführen (154).

Unterhalb 2000 cm^{-1} werden nach der NO-Zugabe neben der NO-Bande bei 1846 cm^{-1} die Banden der Bikarbonatspezies (1655 und 1230 cm^{-1}) sowie die Bande des unkoordinierten Korbonats (1444 cm^{-1}) beobachtet (Abb. 7.1-5). Während nach der ersten thermischen Behandlung bei 440 K die NO-Bande verschwunden ist, erscheinen die Nitratbanden bei 1612 und 1466 cm^{-1} . Zudem bewirkt das Tempern die Bildung des Karboxylats (1584 und 1400 cm^{-1}). Die von den Nitraten und dem Karboxylat hervorgerufenen Banden werden nach der thermischen Behandlung bei 510 K deutlich intensiver. Gleichzeitig nehmen die vom Bikarbonat und vom unkoordinierten Karbonat verursachten Banden an Intensität ab. Da bei den CO-Reduktionsversuchen (6.5.3, 6.7.3) keine Intensitätsabnahmen dieser Banden zu verzeichnen sind, spielt die Gegenwart des NO eine entscheidende Rolle. Vielleicht reagieren die nach der NO-Zugabe schnell gebildeten Bikarbonate (bei vorausgehender oder gleichzeitiger Protonenabgabe) und Karbonate mit CO aus der Gasphase unter Bildung von CO_2 ($160, 175$). Die mit zunehmender NO-Kontaktzeit und steigender Temperatur begünstigte Nitratbildung verhindert die erneute Bildung von (Bi-)Karbonat, da die Nitrate an den gleichen Zentren adsorbiert sind. Denkbar ist aber auch die mit der Nitrat-

bildung einsetzende Umwandlung des Bikarbonats und des unkoordinierten Karbonats in das Karboxylat. Die Konzentrationserhöhung des Karboxylats kann aber auch nur eine Folge der thermischen Behandlung sein (6.5.2, 6.7.2). Somit kann mit Hilfe der Spektren keine eindeutige Erklärung gegeben werden. Abschließend soll aber noch einmal betont werden, daß sowohl die (Bi-) Karbonat- als auch die Nitratbildung ohne eine vorausgehende NO-Dissoziation unmöglich ist.

7.2 NO-Voradsorption

Die CO-Zugabe nach der NO-Adsorption am H_2 -reduzierten Katalysator (Abb.7.2.-1) bewirkt die Bildung der beiden Isocyanatspezies (2262 und 2232 cm^{-1}) in hoher Konzentration. Dies kann als Indiz für die NO-Dissoziation bei der Temperatur der Probe im IR-Strahlungsfeld aufgefaßt werden. Der adsorbierte Stickstoff reagiert mit CO unter Bildung der Isocyanate. Die NO-Dissoziation kommt auch durch die Bildung des Bikarbonats und der Karbonate zum Ausdruck (Abb.7.2-2). Bemerkenswerterweise kann trotz der NO-Dissoziation adsorbiertes N_2O in Abwesenheit von CO nicht beobachtet werden. Möglicherweise kann dies auf den Vergiftungseffekt des Sauerstoffs zurückgeführt werden. Erst die CO-Zugabe ermöglicht die Verminderung des Oberflächensauerstoffs, in dem O (Oberfl.) mit CO zu CO_2 reagiert. Anstelle der direkten CO_2 -Bildung kann auch zuerst (Bi-)Karbonat entstehen, das mit CO zu CO_2 reagiert. Mit der Sauerstoffvergiftung der Oberfläche sind die allgemein geringeren Konzentrationen der (Bi-)Karbonate und Nitrate gegenüber den "registrierten" Konzentration bei der Versuchsdurchführung mit CO-Voradsorption (7.1) begründet. Aufgrund der ausbleibenden CO-Banden nach der zweiten thermischen Behandlung ($510K$) kann auf eine (fast) beendete Reaktion geschlossen werden. Gleichzeitig ist eine deutliche Konzentrationsabnahme der Isocyanatspezies zu verzeichnen.

Einen Austausch der Gasphase mit CO läßt die Isocyanatkonzentration wieder zunehmen. Demnach wird bei der Temperatur der Probe im IR-Strahlungsfeld der Stickstoff nicht restlos desorbiert. Gleichzeitig werden noch $Cu(I)$ (2175 cm^{-1}) und metallisches Kupfer nachgewiesen (2100 cm^{-1}). Ungeklärt bleibt die Frage, warum die Bande für CO an oktaedrischem Kupfer ihr Maximum bei 2130 cm^{-1} aufweist. Nach der thermischen Behandlung in CO bei 510 K erscheint dieses Maximum bei 2133 cm^{-1} , womit aber noch

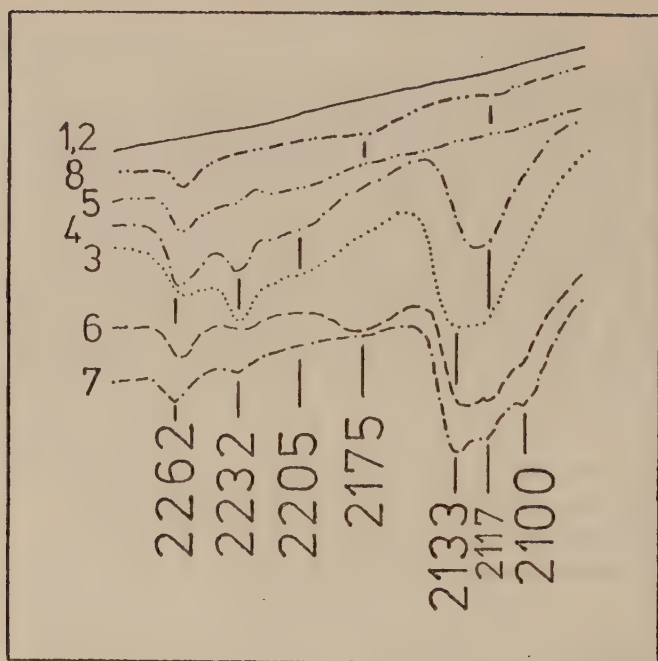


Abb. 7.2-1: NO/CO-Reaktion an 10CuAl im Red2-Zustand

- 1: Untergrund; 2: 10 Torr NO voradsorbiert;
- 3: Zugabe von 10 Torr CO; für 0,5hr thermisch behandelt bei 4: 438 K; 5: 508 K; Desorption bis $p = 0,005$ Torr und 6: Zugabe von 10 Torr CO;
- 7: in 10 Torr CO für 0,5hr bei 508 K behandelt;
- 8: Desorption bis $p = 0,015$ Torr (Zt);

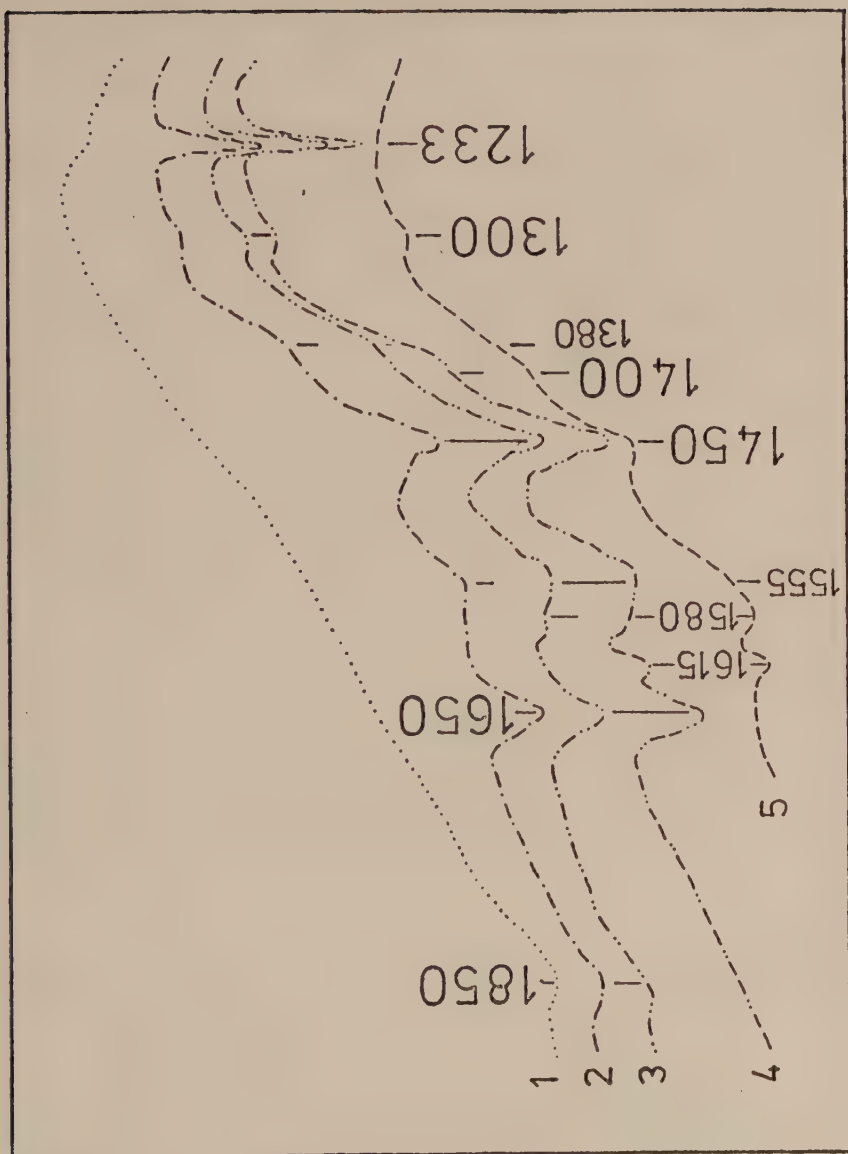


Abb. 7.2-2: NO/CO-Reaktion an 1Ni10CuAl im Red2-Zustand
 1: 10 Torr NO voradsorbiert; 2: Zugabe von 10
 Torr CO; für 0,5hr behandelt bei 3: 443 K;
 4: 508 K; 5: Desorption bis $p = 0,017$ Torr (Zt);

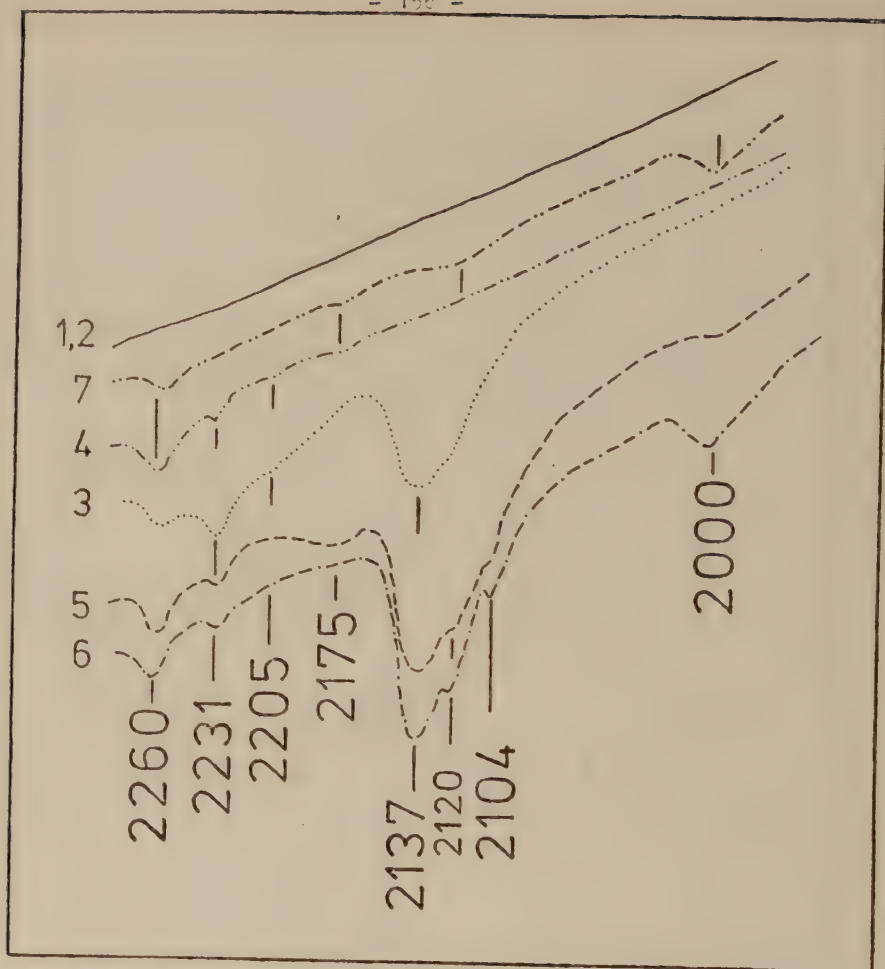


Abb. 7.2-3: NO/CO-Reaktion an 1Ni10CuAl im Red2-Zustand
 1: Untergrund; 2: 10 Torr NO voradsorbiert;
 3: Zugabe von 10 Torr CO; 4: für 0,5hr bei
 508 K behandelt; 5: Desorption bis $p = 0,02$
 Torr (Zt) und anschließend Zugabe von 10 Torr
 CO; 6: für 0,5hr in CO bei 508 K behandelt;
 7: Desorption bis $p = 0,017$ Torr (Zt);

nicht der eigentliche Wert von 2135 cm^{-1} erreicht ist. Während des Temperns wird Cu(I) reduziert, was durch das Ausbleiben der Bande bei 2175 cm^{-1} und durch die Intensitätssteigerung der Bande bei 2100 cm^{-1} angezeigt wird. An den Mischkatalysatoren läuft die NO/CO-Reaktion in analoger Weise ab (Abb. 7.2-3). Es muß allerdings noch auf die Bande um 2000 cm^{-1} eingegangen werden. Die Spektrenfolge bezüglich dieser Bande wird verständlich, wenn man die NO-Adsorption an Nickel (in Ni/Cu-Legierung) annimmt. Die CO-Zugabe verdeutlicht, daß in Übereinstimmung mit Alexeyev und Terehin (154) an Ni adsorbiertes NO durch CO nicht verdrängt wird. Dies trifft auch bei höheren Temperaturen zu. Erst der Austausch des Gemisches durch CO ermöglicht die CO-Adsorption an Ni. Ob die geringe Intensität dieser Bande (2000 cm^{-1}) auf eine teilweise Oxidation der Legierung oder auf eine unvollständige NO-Desorption bei dem Gasaustausch zurückzuführen ist, kann nicht eindeutig geklärt werden. Die thermische Behandlung (520 K) ergibt diesbezüglich auch keinen Aufschluß, obwohl die Konzentration der Spezies Ni-CO deutlich erhöht wird.

7.3. NO/CO-Gemische

7.3.1 CO/NO-Gemisch im Verhältnis 1:1

Die bei der Temperatur der Probe im IR-Strahlungsfeld auftretenden Konzentrationen von N_2O und Isocyanat sind nach der äquimolaren CO/NO-Zugabe zu den H_2 -reduzierten Katalysatoren sehr gering (Abb. 7.3.1-1 und -2). Aufgrund der breiten CO-Streckschwingungsbande mit geringer Intensität darf auf eine stattgefundene Reaktion geschlossen werden. Eine thermische Behandlung bei 450 K bewirkt den (weitgehenden) Abbau dieser Bande, während die N_2O - und Isocyanatbanden etwas intensiver erscheinen. Nach der Erhöhung der Temperatur auf 510 K erscheinen die Konzentrationen der Isocyanatspezies an der Probe $10CuAl$ stark reduziert, während an den Mischkatalysatoren eine erhöhte Isocyanatkonzentration zu verzeichnen ist. Die Ursache dürfte in der Existenz der Ni/Cu-Legierung zu suchen sein. Da NO stärker als CO an Ni gebunden ist (141, 154, 181) und es erst bei höheren Temperaturen desorbiert wird (vgl. 141), kann die Legierung als eine Art "NO-Depot" angesehen werden. Die nach dem Austausch des Gemisches durch CO auftretende Bande bei 2010cm^{-1} (Ni-CO) spricht für eine nur "geringe" Oxidation der Legierung. Inwieweit der Nickelanteil davon betroffen ist, bleibt ungeklärt. Die Konzentration des gebildeten Cu(I) erscheint ebenfalls "gering", was durch die Bande bei 2175cm^{-1} und der Intensitätszunahme der Bande für CO an Cu nach dem Tempern angezeigt wird. Für ein geringes Maß der Oxidation der metallischen Phasen konnten die am Trägermaterial auftretenden Bikarbonat- und Karbonatspezies gewertet werden (Abb. 7.3.1-3). Demnach sollte der bei der NO-Dissoziation freiwerdende Sauerstoff "größtenteils" zur Bildung dieser Spezies

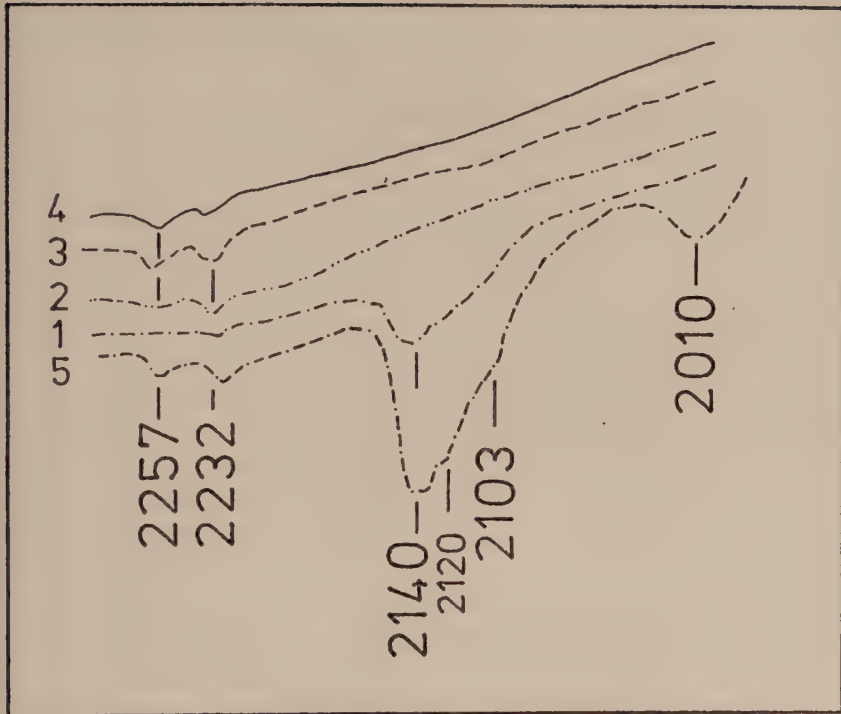


Abb. 7.3.1-1: NO/CO-Reaktion an 1Ni10CuAl im Red2-Zustand
1: Gemisch aus je 5,8 Torr NO und CO; für 0,5hr thermisch behandelt bei 2: 446 K;
3: 508 K; 4: Desorption bis $p = 0,012$ Torr (Zt)
5: Zugabe von 10 Torr CO und für 0,5hr bei 508 K behandelt;

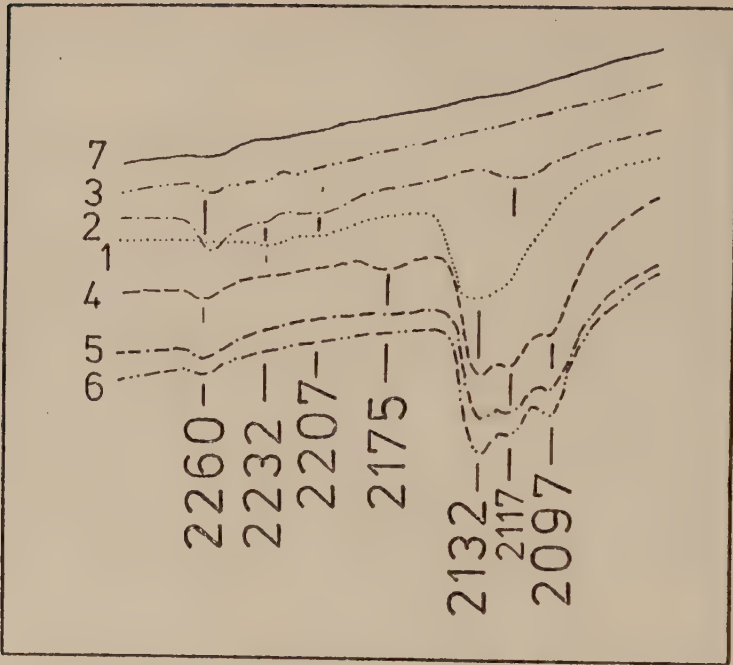


Abb. 7.3.1-2: NO/CO-Reaktion an 10CuAl im Red2-Zustand

1: Gemisch aus je 5,8 Torr NO und CO; für 0,5hr thermisch behandelt bei 2: 448 K;
3: 508 K; 4: Desorption bis $p = 0,01$ Torr (Zt) und anschließend Zugabe von 10 Torr CO;
für 0,5hr in CO behandelt bei 5: 448 K;
6: 508 K; 7: Desorption bis $p = 0,017$ Torr (Zt);

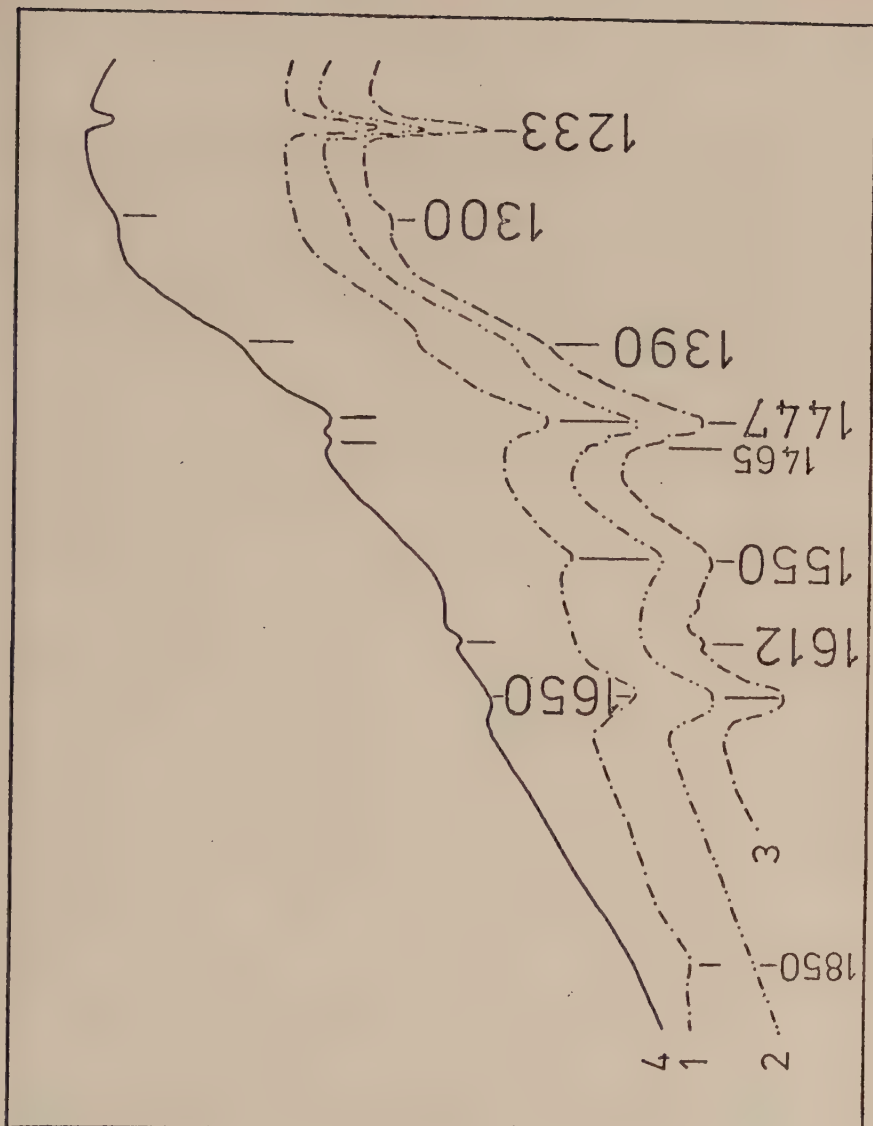


Abb. 7.3.1-3: NO/CO-Reaktion an 1Ni10CuAl im Red2-Zustand

1: Gemisch aus je 5,8 Torr NO und CO; für
0,5hr thermisch behandelt bei 2: 448 K;
3: 508 K; 4: Desorption bis $p = 0,01$ Torr
(Zt);

herangezogen werden und somit die Oxidation der metallischen Phasen einschränken. Neben der Konzentrationszunahme dieser Spezies mit steigender Temperatur der thermischen Behandlung werden bei einer Temperatur von 540 K Nitrate in geringen Mengen festgestellt. Während die (Bi-)Karbonatspezies durch Pumpen abgebaut werden, bleiben die Nitrate erhalten.

7.3.2 NO/CO-Gemisch im Verhältnis 2 : 1

Setzt man die H_2 -reduzierten Katalysatoren (Abb. 7.3.2-1 und -2) einem NO/CO-Gemisch (2:1) aus, dann wird neben N_2O (2206 cm^{-1}) noch ionisch gebundenes Isocyanat (2232 cm^{-1}) gebildet. Bei erhöhter Temperatur (440 K) tritt noch kovalent gebundenes Isocyanat auf, das aber genauso wie $(NCO)^-$ bei einer Temperatur von 510 K in sehr geringer Konzentration vorliegt. Vermutlich reagiert gebildetes Isocyanat mit überschüssigem NO zu N_2 und CO_2 . Bemerkenswert ist nach dem ersten thermischen Behandeln bei 440 K das Ausbleiben von CO-Schwingungen im Bereich zwischen 2100 und 2150 cm^{-1} . Einerseits wird CO während der NO/CO-Reaktion verbraucht und andererseits wird es zur Bildung des Bikarbonats ($1655, 1520$ und 1230 cm^{-1}) sowie des unkoordinierten Karbonats (1445 cm^{-1}) benötigt (7.3.3-3). Diese beiden Spezies lassen sich durch Pumpen (10^{-2} Torr) leicht abbauen. Erstaunlicherweise treten keine weiteren Karbonat- und Nitratspezies auf. Der Austausch des Gemisches durch CO deutet eine nur schwache Oxidation der Katalysatoren an, da die Bande bei 2175 cm^{-1} ausbleibt und die Bande von CO an metallischem Kupfer nach dem Tempern (510 K) in CO nur leicht intensiver wird. Im Fall der Mischkatalysatoren wird nach dem Gasaustausch die Bande von CO an Ni bei 2000 cm^{-1} registriert. Die in der Abb. 7.3.2-2 erscheinenden Banden der Isocyanatspezies und von N_2O konnten deswegen auftreten, weil die NO-Desorption vom Ni beim Gasaustausch unvollständig ist. Während der thermischen Behandlung dissoziiert dieses NO und die CO-Adsorption findet anschließend an den Nickelzentren statt.

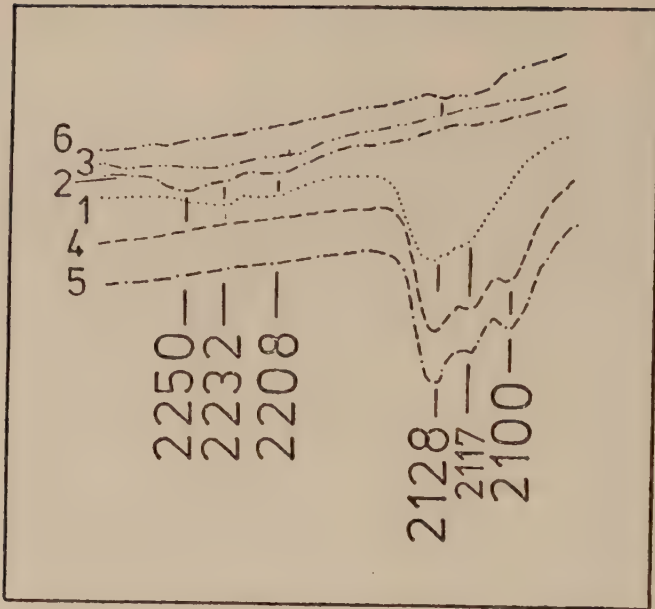


Abb. 7.3.2-1: NO/CO-Reaktion an 10CuAl im Red2-Zustand
1: Gemisch aus 7,2 Torr NO und 3,6 Torr CO; für 0,5hr thermisch behandelt bei
2: 443 K; 3: 518 K; 4: Desorption bis $p = 0,008$ Torr und anschließend Zugabe von
10 Torr CO; 5: für 0,5hr in CO bei 513 K behandelt; 6: Desorption bis $p = 0,017$ Torr
(Zt);

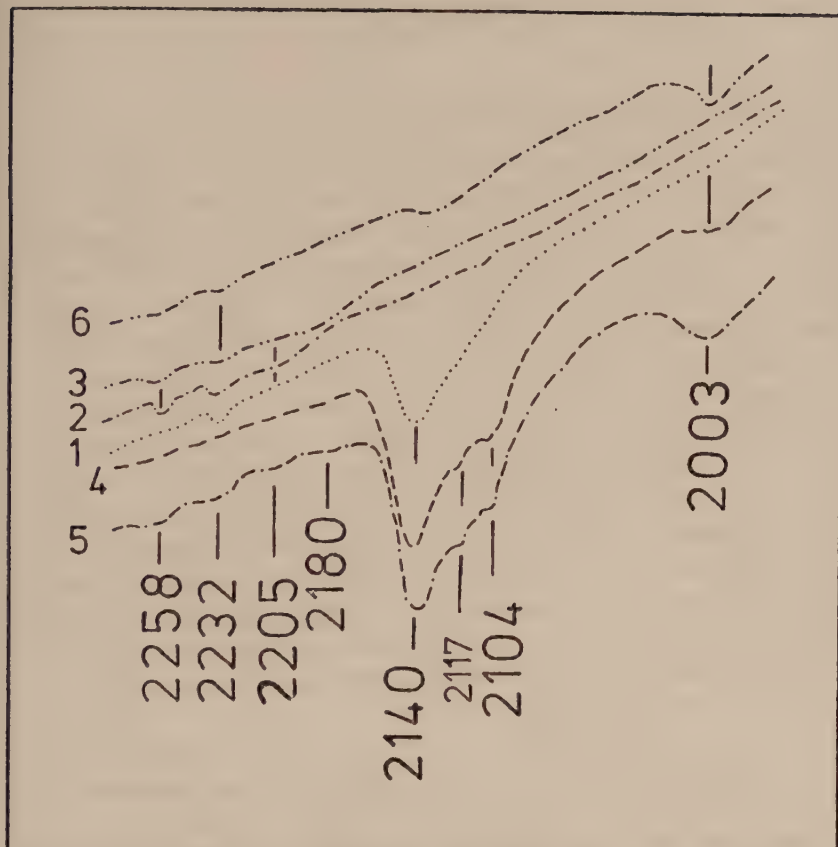


Abb. 7.3.2-2: NO/CO-Reaktion an $1\text{Ni}10\text{CuAl}$ im Red2-Zustand
 1: Gemisch aus 7,2 Torr NO und 3,6 Torr CO;
 für 0,5hr thermisch behandelt bei 2: 443 K;
 3: 508 K; 4: Desorption bis $p = 0,004$ Torr
 (Zt): und anschließend Zugabe von 10 Torr CO;
 5: für 0,5hr in CO bei 508 K behandelt;
 6: Desorption bis $p = 0,017$ Torr (Zt);

7.3.3 CO/NO-Gemisch im Verhältnis 2:1

Die Spektren nach dem Kontakt der H_2 -reduzierten Katalysatoren mit einem CO/NO-Gemisch (2:1) zeigen (wenn überhaupt) sehr schwache Banden von CO an metallischen Kupfer (Abb. 7.3.3-1 und -2). Gleichzeitig treten schwach ausgeprägte N_2O - und Isocyanatbanden auf. Tempern bei 445 K begünstigt die Isocyanatbildung beträchtlich. Das Erscheinen der Bande bei 2175 cm^{-1} zeigt die stattgefundene Oxidation von Cu(O) zu Cu(I) an. Das im Überschuß vorhandene CO vermag das Cu(I) schon bei Temperaturen um 510 K zu reduzieren. Für eine quantitative Reduktion sind höhere Temperaturen (z.B. 580 K) notwendig. Geht man von der Erhaltung der Cu/Ni-Legierung während der NO/CO-Reaktion aus, dann erkennt man an der mit steigender Temperatur zunehmenden Intensität der Bande von CO an Ni, daß NO an Ni in der Legierung stark adsorbiert ist und daß für eine Konzentrationserniedrigung erhöhte Temperaturen notwendig sind.

Der Austausch des Gemisches durch CO verdeutlicht, daß die Reduktion von Cu(I) mit im Gasgemisch im Überschuß vorhandenen CO nicht quantitativ abläuft, sofern die Reduktionstemperatur nicht 520 K übersteigt. Bei einer Reduktionstemperatur von 580 K kann die Cu(I)-Reduktion als "fast vollständig" eingestuft werden. (Banden bei 2175 cm^{-1} nicht restlos abgebaut).

Im Bereich zwischen 2000 und 1000 cm^{-1} werden dieselben Spezies wie bei der Versuchsführung mit CO-Voradsorption (7.1) registriert (Abb. 7.3.3-3). Die Konzentration aller Spezies (NO_3^- , Karboxylat, unkoordiniertes CO_3^{2-} , HCO_2^-) ist durchweg weitaus geringer. Durch Pumpen bei 10^{-2} Torr lassen sich das Bikarbonat und das unkoordinierte Karbonat abbauen.

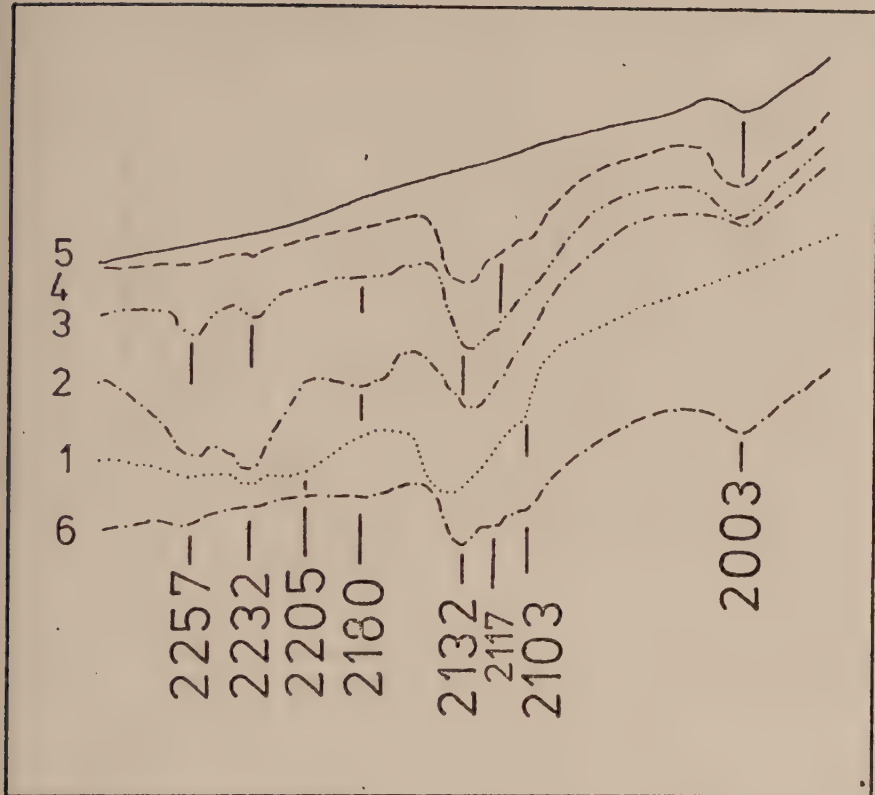


Abb. 7.3.3-1: NO/CO-Reaktion an 1Ni10CuAl im Red2-Zustand
1: Gemisch aus 6,8 Torr CO und 3,8 Torr NO;
für 0,5hr thermisch behandelt bei 2: 448 K;
3: 508 K; 4: 583 K; 5: Desorption bis
p = 0,017 Torr (Zt); 6: Zugabe von 10 Torr
CO;

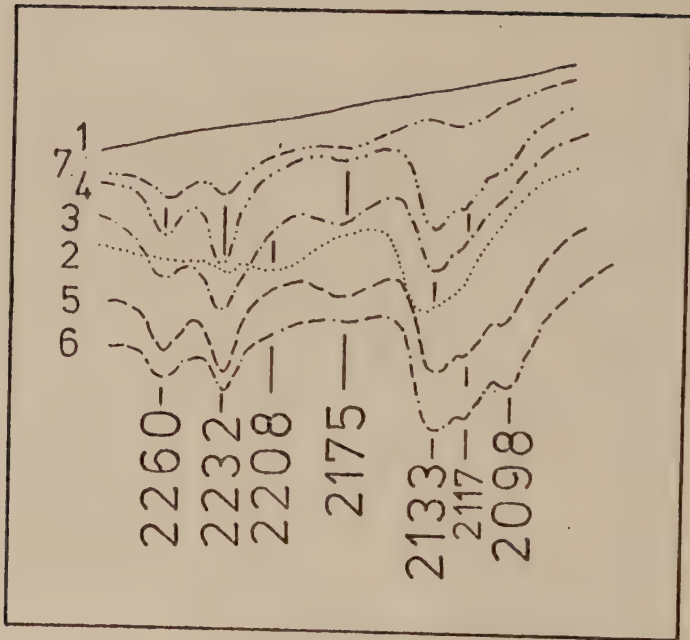


Abb. 7.3.3-2: NO/CO-Reaktion an 10CuAl im Red2-Zustand
1: Untergrund; 2: Gemisch aus 7 Torr CO und 3,5 Torr NO; für 0,5hr thermisch behandelt bei 3: 443 K; 4: 513 K; 5: Desorption bis $p = 0,005$ Torr und anschließend Zugabe von 10 Torr CO; 6: für 0,5hr in CO bei 513 K behandelt; 7: Desorption bis $p = 0,017$ Torr (Zt);

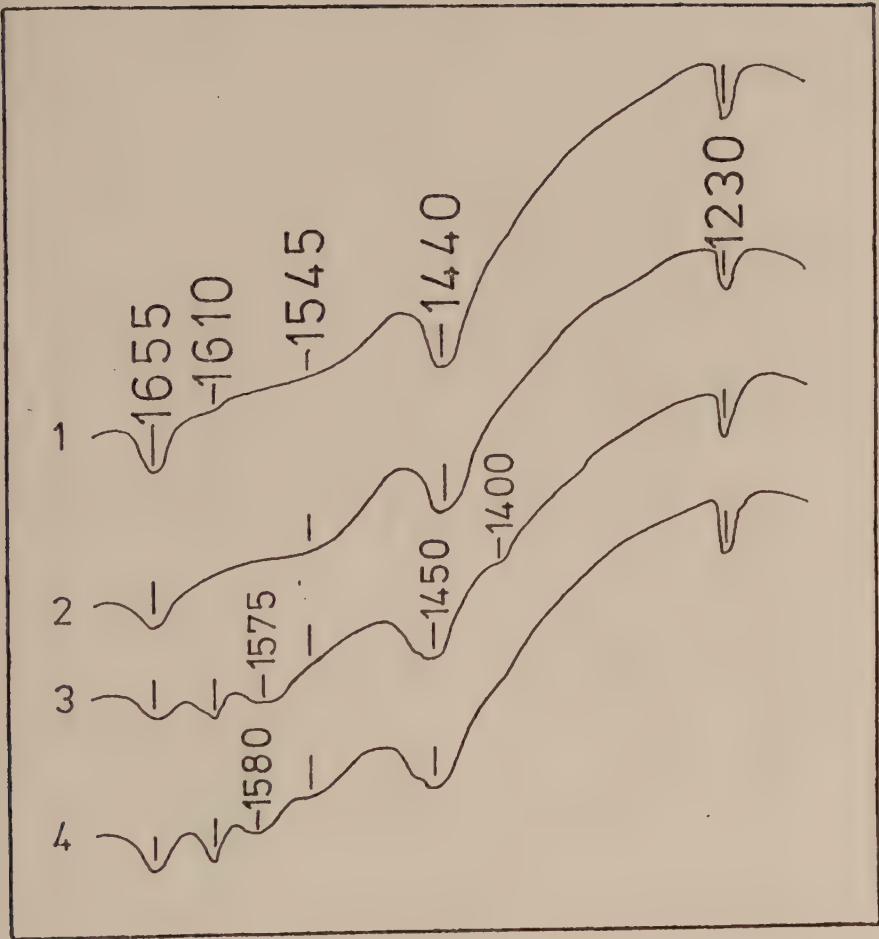


Abb. 7.3.3-3: NO/CO-Reaktion an 10CuAl im Red2-Zustand in Abhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses
1: CO : NO = 1 : 1; 2: CO : NO = 1 : 2;
3: CO : NO = 2 : 1; 4: CO : NO = 1 : 1 (NO voradsorbiert); es wurde jeweils bei 513 K thermisch behandelt;

7.4 NO/CO-Reaktion an Katalysatoren im Ox- und Red 1-Zustand

Die NO/CO-Reaktion wird an Katalysatoren im Ox- und Red 1-Zustand besprochen, wobei entweder CO oder NO voradsorbiert ist. Der in diesem Kapitel verwendete Begriff des Ox-Zustands beinhaltet eine 60 minütige Pumpzeit. Der Unterschied zum bisher eingestellten Ox-Zustand (20 minütige Pumpdauer) soll durch Anführungszeichen ("Ox-Zustand") hervorgehoben werden. Diese Abänderung der Vorbehandlung ist notwendig, weil

- a) ausgeprägte Veränderungen der CO-Streckschwingungsbande nach der 20 minütigen Pumpzeit erst bei 500 K auftreten und sie damit auf die NO/CO-Reaktion und/oder auf die Reduktion in CO zurückgeführt werden konnten
- b) durch das Ausbleiben anderer charakteristischer Banden (z.B. NCO, N_2O) die Reaktion nur aus der Entwicklung der CO-Bande verfolgt werden kann.

Die NO-Zugabe zum System CO/Katalysator bedingt das Erscheinen zweier Banden bei 2240 und 2210 cm^{-1} (Abb. 7.4.-1 entspricht exemplarischer Darstellung). Der Einsatz von isotoopenmarkierten Molekülen ergibt, daß die betreffenden Spezies kein Kohlenstoffatom enthalten. Als Zuordnung wird über das Sauerstoff(2240 cm^{-1}) bzw. das endständige Stickstoffatom (2210 cm^{-1}) gebundenes N_2O vorgeschlagen. Die Bandenpositionen legen eine Adsorption am Trägermaterial nahe (7.1-2). Die durch die thermischen Behandlungen hervorgerufene Entwicklung der Bande bei 2210 cm^{-1} zeigt eine direkte Beziehung zur Cu_2O -Konzentration. In Gegenwart hoher Cu_2O -Konzentration (Red 1-Zustand) tritt die maximale N_2O -Bildung um 440 K auf, während am Katalysator im "Ox-Zustand" Temperaturen von 480 K benötigt werden. In analoger Weise verhält sich das durch das Sauerstoffende gebundene N_2O , das nach

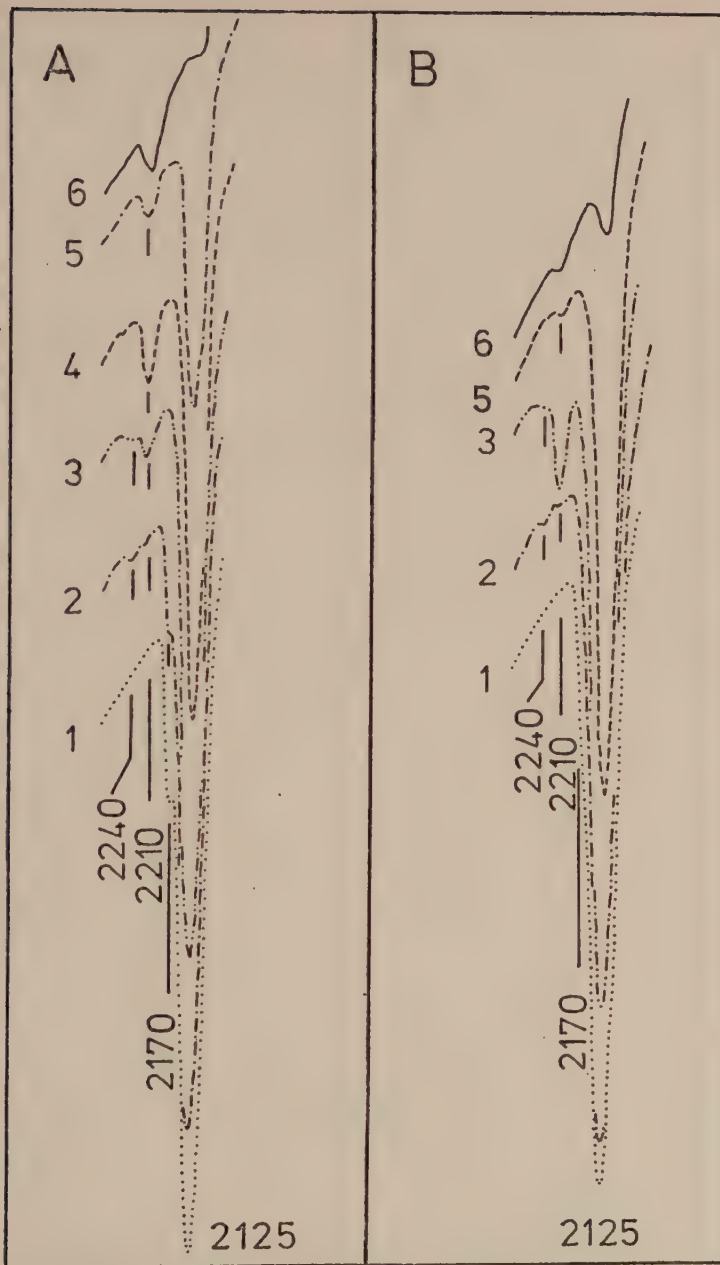


Abb. 7.4-1: NO/CO-Reaktion an 1Ni10CuAl im A) Ox- und B) Red1-Zustand

1: 10 Torr CO; 2: Zugabe von 10 Torr NO; für 0,5hr thermisch behandelt bei 3: 438 K; 4: 493 K; 5: 533 K; Desorption bis $p = 0,001$ Torr (Zt);

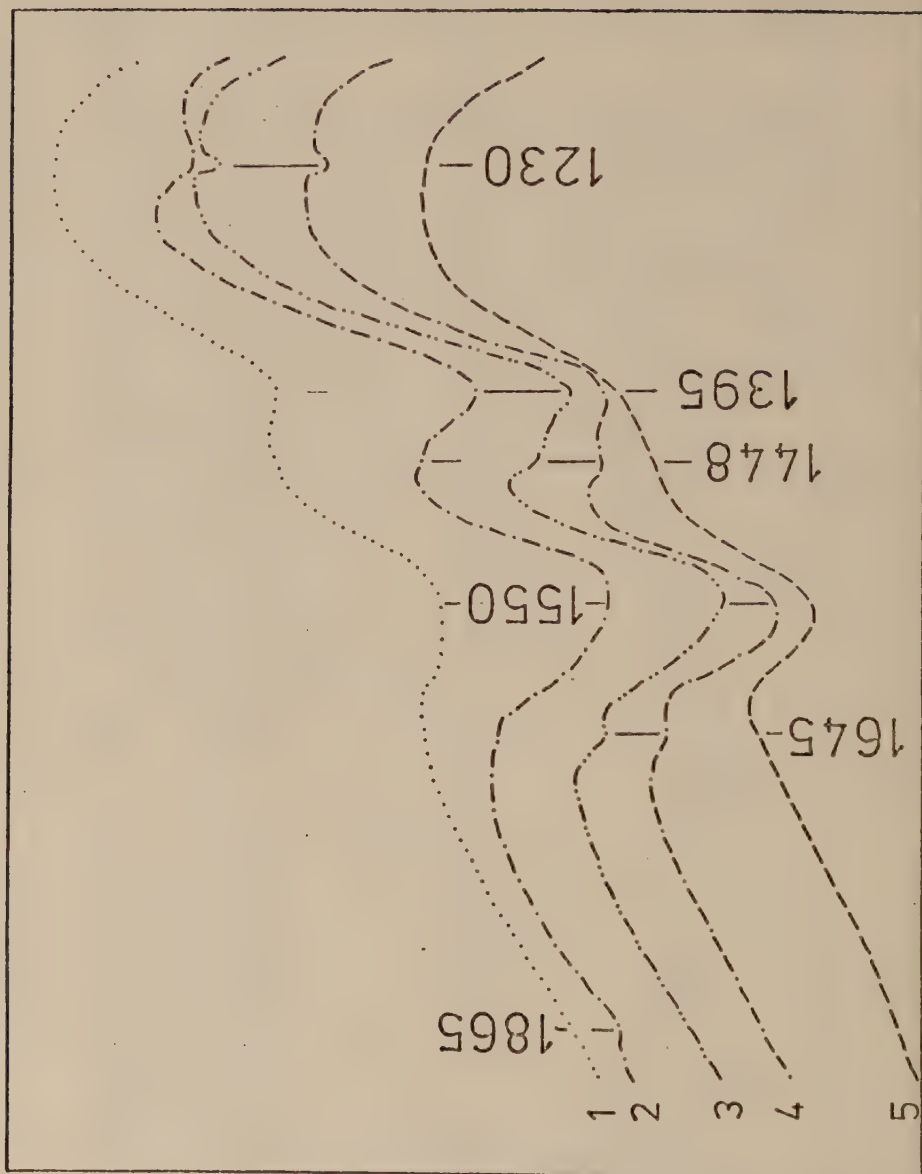


Abb. 7.4.-2: NO/CO-Reaktion an 1Ni10CuAl im Red2-Zustand
 1: 10 Torr CO; 2: Zugabe von 10 Torr NO; für
 0,5hr thermisch behandelt bei 3: 438 K;
 4: 493 K; 5: Desorption bis $p = 0,001$ Torr (Zt)

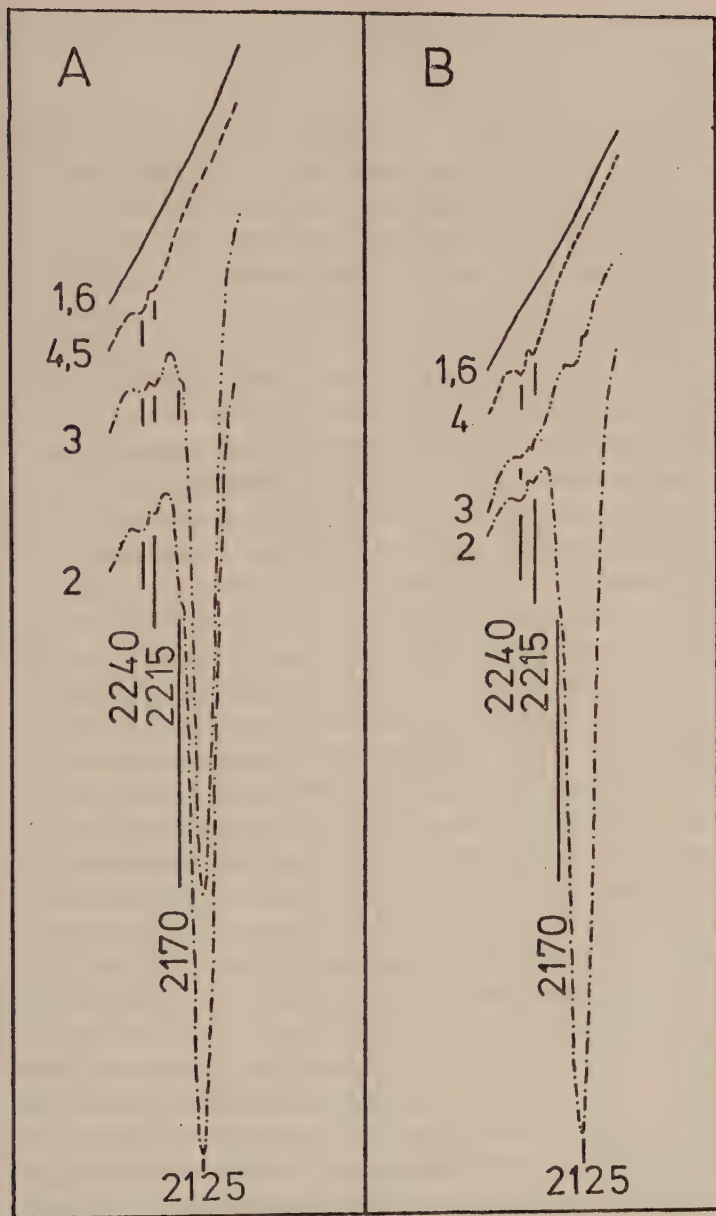


Abb. 7.4.-3: NO/CO-Reaktion an 1Ni10CuAl im A) Ox- und B) Red1-Zustand

1: 10 Torr NO; 2: Zugabe von 10 Torr CO; für 0,5hr thermisch behandelt bei 3: 438 K; 4: 493 K; 5: 533 K; 6: Desorptin bis $p = 0,015$ Torr (Zt);

thermischen Behandlungen nicht mehr registriert wird (440 K bez. 490 K). Diese Daten stimmen mit den Ergebnissen von Shelef et al. (7) gut überein, denn die Autoren stellten einen Beginn der NO/CO-Reaktion an Cu_2O knapp unter 373 K und einen 50%igen CO-Verbrauch bei 450 K fest.

Leider kann während der Reaktion möglicherweise gebildetes metallisches Kupfer mit der IR-Untersuchungsmethode nicht nachgewiesen werden. Größere Konzentrationen von Cu sind IR-spektroskopisch erst bei Reduktionstemperaturen um 590 K festzustellen (6.7.3). Den XPS-Ergebnissen zufolge soll aber Cu(O) in CO schon bei 373 K gebildet werden können. Die während der Reaktion in großer Konzentration gebildete Karbonatspezies (Abb. 7.4.-2) setzt die NO-Dissoziation und somit NO-Adsorptionszentren voraus. Die NO-Adsorption und Dissoziation am Träger (diese Arbeit) und am Cu_2O (13) sind eher als gering einzustufen. Da die NO-Dissoziation an Cu^{2+} auch nicht in Frage kommt (keine Schwächung der NO-Bindung), muß also während der NO/CO-Reaktion Cu(O) gebildet werden. Die hohe Karbonatkonzentration legt die Bildung von Cu(O) nahe und zeigt aber auch gleichzeitig den gegenüber dem Red 2-Zustand geringeren Oberflächenreduktionsgrad an. Kehrt man die Reihenfolge der Zugabe der Reaktanten um, dann stellt man unabhängig vom thermischen Behandeln eine schwache N_2O -Bildung fest (Abb. 7.4-3). Dabei überwiegt das durch das Sauerstoffende gebundene N_2O . Der Reaktionsablauf ist wiederum von der Cu_2O -Konzentration abhängig, was sich in der Entwicklung der Intensität der CO-Streckschwingungsbande widerspiegelt. Gegenüber der Reaktion mit CO-Voradsorption ist die Umsetzung jetzt schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen (440 K) abgeschlossen (s. Red 1-Zustand). Dies kann als Hinweis auf eine NO-Dissoziation an Cu_2O verstanden werden.

7.5 Reaktionsmechanismus

Dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus werden die experimentellen Befunde der katalysierten NO/CO-Reaktion stichpunktartig vorangestellt:

- a) Voraussetzung der NO/CO-Reaktion ist die Gegenwart von hochdispersem Kupfer
- b) NO-Dissoziation tritt bevorzugt an metallischem Kupfer auf
- c) Stickstoff und Sauerstoff diffundieren teilweise zum Trägermaterial
- d) Die Ni/Cu-Legierung bleibt während der NO/CO-Reaktion weitgehend erhalten
- e) Metallisches Kupfer läßt sich mit NO schon bei Zellentemperatur oxidieren
- f) Cu(I) kann in CO bei 450 K reduziert werden.
Quantitativer Ablauf erfolgt oberhalb 570 K (0,5 hr Reduktionsdauer)
- g) Unabhängig von der Reaktionsführung wird bei der Temperatur der Probe im IR-Strahlungsfeld Isocyanat gebildet. Die maximale NCO-Bildung tritt um 450 K auf.
- h) N_2O wird nur unterhalb 470 K eindeutig nachgewiesen
- i) Unabhängig von der Reaktionsführung werden Bikarbonat und unkoordiniertes Karbonat am Träger festgestellt
- l) Am Trägermaterial werden Nitrate festgestellt, wenn einer der beiden Reaktanten voradsorbiert wird oder das NO/CO-Gemisch mindestens 50% CO enthält.

Die für die NO/CO-Reaktion charakteristischen Merkmale sind an einem instationären System beobachtet worden. Es besteht also die Möglichkeit, daß die registrierten Zwischenprodukte nicht notwendigerweise auch unter stationären katalytischen Bedingungen auftreten müssen. Aufgrund der Experimente kann aber folgender Reaktionsmechanismus vorgeschlagen werden:

$\text{Cu} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{Cu-NO}$	1
$\text{Cu-NO} + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu} - \text{N} + \text{Cu} - \text{O}$	2
$\text{Cu} - \text{NO} + \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu} - \text{N} + \text{Cu}^{2+}\text{O}^-$	3a
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{NO} \rightarrow 2\text{CuO} + 1/2 \text{N}_2$	3b
$\text{Cu} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Cu} - \text{CO}$	4
$\text{Cu} - \text{CO} + \text{NO} \rightarrow \text{Cu} - \text{NO} + \text{CO}$	5
$\text{Cu} - \text{CO} + \text{Cu}^+\text{O}^- \rightarrow \text{Cu}^+ - \text{CO}_2^- + \text{Cu}$	6 a
$\text{Cu}^+ \text{O}^- + \text{CO} \rightarrow \text{Cu} + \text{CO}_2$	6 b
$\text{Cu}^+ \text{O}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Cu}^+ - \text{OCO}_2^-$	6 c
$\text{Cu}^{2+}\text{O}^- + \text{CO} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{CO}_2$	7
$\text{Cu-N} + \text{CO} \rightarrow \text{Cu}^+ \text{NCO}^-$	8
$\text{Cu-N} + \text{T} \rightarrow \text{Cu} + \text{T} - \text{N}$	9 a
$\text{T} - \text{N} + \text{CO} \rightarrow \text{T} - \text{NCO}$	9 b
$\text{R} - (\text{NCO}) + \text{NO} \rightarrow \text{R} + \text{N}_2 + \text{CO}_2$	9 c
$\text{T-N} + \text{NO} \rightarrow \text{T-N}_2\text{O} \text{ oder } \text{T} + \text{N}_2\text{O}$	10 a
$\text{T} - \text{N}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{T} + \text{N}_2 + \text{CO}_2$	10 b
$\text{T} \hat{=}$ Träger	
$\text{R} \hat{=}$ Cu oder T	

Als aktive Zentren für die NO/CO-Reaktion tritt also Kupfer in der Oxidationsstufe 0 und + 1 auf. Zum gleichen Ergebnis an Kupfer enthaltenden Katalysatoren gelangten auch andere Autoren (9,99,180). Die Beteiligung an der Reaktion des Kupfers in der Oxidationsstufe + 2 kann mit der Methode der IR-Spektroskopie nicht eindeutig nachgewiesen werden. Den XPS-Ergebnissen zufolge (35), sollte Cu^{2+} im Reaktionsmechanismus aber nicht außer Acht gelassen werden.

Die Gegenwart des Nickels führt zu einer Kupferanreicherung in der Spinelloberfläche und ermöglicht unter Aufhebung der Spinellphase die Bildung einer Ni/Cu-Legierung. Es ist denkbar, daß die Legierung die NO-Dissoziation begünstigt, da die d-Elektronendichte im Nickel durch die Gegenwart des Kupfers erhöht wird. Dadurch kann die Ladungsdichte im π^* -Orbital des adsorbierten NO gesteigert werden. Hinweise auf eine direkte Beteiligung des

Nickels an der Reaktion bleiben allerdings aus.

Abschließend soll noch auf die Unmöglichkeit der Unterscheidung der Reaktion zwischen adsorbierten Spezies und der Reaktion adsorbierter Spezies mit Molekülen aus der Gasphase hingewiesen werden.

8. Zusammenfassung

Es wurden Kupfer/Nickel-Katalysatoren unterschiedlicher Zusammensetzung hinsichtlich Kationenverteilung und Reduktionsverhalten vorwiegend IR-spektroskopisch untersucht. Dazu diente CO als Sondenmolekül. Der Einsatz von optischer Spektroskopie und die Messung der magnetischen Suszeptibilität ermöglichte Aussagen über die Kationenverteilung in den Kontakten. Oberflächengröße und Adsorptionskapazitäten werden auf gravimetrischem Wege ermittelt. Die Umsetzung von NO mit CO wurde IR-spektroskopisch untersucht.

Es schien sinnvoll, die einzelnen Komponenten (γ -Al₂O₃, CuAl₂O₄, NiAl₂O₄), aus denen die Mischkatalysatoren bestehen, zuerst zu untersuchen. Am H₂-reduzierten γ -Al₂O₃ konnte der Ablauf der Boudouard-Reaktion festgestellt werden (T $\approx$ 520 K). Die Bildung von Bikarbonat und Karbonaten wird bei der CO-Adsorption an dehydroxiliertem und mit Sauerstoff vorbehandeltem γ -Al₂O₃ beobachtet. NO reagiert an γ -Al₂O₃ in analoger Weise, denn es werden ein- und zweizählige Nitrate festgestellt. Allerdings muß betont werden, daß eine Unterscheidung zwischen Nitrat und Nitrit nicht immer eindeutig zu treffen ist. Die am γ -Al₂O₃ festgestellten Reaktionen sind aufgrund der recht geringen IR-Bandenintensitäten im Vergleich zu den Katalysatoren von geringem Ausmaß.

In oxidiert Form liegen die Systeme stets als Spinelle vor. Im Fall des NiAl₂O₄ befinden sich 93% der Nickelionen auf Oktaederplätzen (mag. Suszeptibilitätsmessung). IR-spektroskopische Untersuchungen deuten an, daß Nickelionen in der Spinelloberfläche wenig zugänglich sind. Anders verhält es sich mit dem CuAl₂O₄, in dem Kupferionen auf Oktaeder- und Tetraederplätzen nachgewiesen werden. Setzt man CuAl₂O₄ Nickeloxid zu, das in das Spinellgitter eingebaut wird, dann erhöht sich die Kupferionenkonzentration in der Oberfläche. Dieser Sachverhalt kommt auch durch eine erhöhte CO-Adsorptions-

kapazität zum Ausdruck. Dabei wird das Verhältnis von Cu^{2+} auf Oktaeder- und Tetraederplätzen zugunsten letzterer verschoben. Die Verdrängung von Kupferionen auf Tetraederplätze spiegelt sich auch in den optischen Spektren wieder.

Behandelt man die Spinelle bei 953 K im Vakuum ($p \sim 10^{-4}$ Torr; 13hr), dann werden die kupferhaltigen Systeme unter Aufhebung der Spinellphase zu Cu_2O reduziert. Der Reduktionsgrad liegt knapp unter 60%. Nickel bleibt dabei unverändert in der Oxidationsstufe +2. Bei den Mischkatalysatoren wird ein größerer Widerstand gegen die Reduktion festgestellt.

Zu einer Erhöhung des Reduktionsgrades gelangt man, wenn ein Reduktionsmittel wie CO eingesetzt wird. IR-spektroskopisch ist nach Reduktion bei Temperaturen um 600 K die Bildung von metallischem Kupfer festzustellen. Mit zunehmender Reduktionsdauer und steigender Temperatur ist ein langsamer Übergang von Cu_2O über eine nichtstöchiometrische Cu_2O -Phase zum Kupfermetall zu beobachten. Da Nickel in Gegenwart von Kupfer nicht beobachtet wird, kann nur die berechtigte Vermutung geäußert werden, daß es bei dieser Art der Reaktionsführung nicht reduziert wird.

Erst eine Reduktion der Probe NiAl_2O_4 in H_2 bei 953 K (13hr) ermöglicht die Bildung von metallischem Nickel. Liegen Nickel und kupfer gleichzeitig vor, so wird neben metallischem Kupfer eine Cu/Ni-Legierung gebildet. Die Reduktion der Mischkatalysatoren in H_2 verläuft nicht vollständig (70%), das heißt, daß neben Metall und Al_2O_3 auch noch Spinellphase vorhanden sein muß. Charakteristisch für diesen Zustand ist das Ausbleiben von (Bi-)Karbonaten bei der CO-Adsorption. Trotz dieser drastischen Reduktionsbedingungen tritt keine Oberflächen-schrumpfung der Kontakte ein.

Die reduzierten Katalysatoren lassen sich mit NO wieder leicht oxidieren. Für metallisches Kupfer setzt dieser Prozeß bei der Temperatur im IR- Strahlungsfeld langsam

ein und läuft bei höheren Temperaturen (~ 520 K) rasch ab. Die Cu/Ni-Legierung zeigt bei diesen Bedingungen einen deutlich ausgeprägteren Widerstand gegen die Reoxidation. Die Reoxidationsbedingungen reichen zur Bildung der Spinellphase nicht aus. Es liegt vielmehr hochdisperses Kupferoxid vor, das mit CO wieder leicht zum Metall reduziert werden kann (~ 520 K).

Bei geringem Sauerstoffpartialdruck ($\sim 10^{-4}$ Torr) werden Kupfermetall und die Cu/Ni-Legierung nicht vollständig oxidiert (953 K). Das Kupfer wird nur bis zur Oxidationsstufe +1 oxidiert, während aus der Legierung freiwerdendes Nickel in die Oxidationsstufe +2 übergehen sollte. Eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks um eine Zehnerpotenz bewirkt den Abbau der metallischen Phasen und Cu(I) erweist sich als stabile Spezies. Bei hohen O_2 -Drucken (100 Torr) bildet sich die Spinellphase wieder aus (953 K).

Durch Umsatzversuche wurde die katalytische Aktivität bezüglich der NO/CO-Reaktion nachgewiesen. Als aktive Spezies kommt Kupfer in Frage, da es unter leichtem Wechsel seiner Oxidationsstufe mit CO und NO reagiert. Dabei erscheint die Oxidationsstufe +1 von besonderer Wichtigkeit, denn die hohe CO-Adsorptionskapazität und die leichte Reduzierbarkeit unter milden Bedingungen ($T \sim 500$ K) sind für die NO/CO-Reaktion gute Voraussetzungen. Die Oxidation des metallischen Cu mit NO verlangt auch keine hohen Temperaturen (ab Zelltemperatur). Es konnte aber nicht eindeutig geklärt werden, ob die Oxidation des Kupfers bis zur +2 Stufe in einer NO/CO-Atmosphäre erfolgt. Die Anwesenheit von Cu(I) während der Reaktion kann als gesichert betrachtet werden. Da die Kontakte in der oxidierten Form bezüglich der Reaktion am wenigsten aktiv sind, ist der Wechsel der Oxidationsstufe zwischen 0/+1 des Kupfers in der NO/CO-Atmosphäre am wahrscheinlichsten. Aufgrund des erhöhten Reoxidationswiderstands greift die Cu/Ni-Legierung nur inso-

weit in die Reaktion ein, als sie eine erleichterte NO-Dissoziation ermöglicht. Ansonsten kann keine weitere Beteiligung des Nickels am katalytischen Prozeß festgestellt werden.

Bei der in dieser Arbeit gewählten instationären Reaktionsführung treten neben den gasförmigen Hauptprodukten (N_2 , CO_2) in der adsorbierten Phase N_2O und NCO auf. Diese Nebenprodukte müssen nicht notwendigerweise bei einer stationären Reaktionsführung auftreten. Durch Wahl geeigneter Bedingungen lassen sich diese Nebenprodukte zumindest stark zurückdrängen.

In der Tabelle 8 sind die wichtigsten Banden und ihre Zuordnung zusammengestellt.

Tabelle 8: Zusammenstellung der Absorptionsbanden und ihre Zuordnung

Bandenposition	Zuordnung
2097 cm^{-1}	Cu-CO
2135 und 2118	Cu^{2+} -CO
2125 cm^{-1}	Cu^{+} -CO
2170 "	$Cu^{\delta-}$ - $CO^{\delta+}$ (?)
2190 "	Ni^{2+} - CO
2070 "	Ni - CO
2000 "	Ni - CO (Cu/Ni-Legierung)
2233 "	Al^{3+} - CO
2205 "	Al^{3+} - NNO
2240 "	Al^{3+} - ONN
2257 "	Al^{3+} - NCO
2231 "	$Cu^{+}(NCO)^{-}$
1655 "	
~1480 "	HCO_3^{-}
1230 "	
~1450 "	CO_3^{2-} (unkoordiniert)
~1580 "	Cu^{+} - CO_2^{-}
~1400 " (?)	
~1550 "	Cu^{+} - OCO_2^{-}
~1400 "	
~1600 "	ein- und zweizählige
~1225 "	Nitrate (Nitrit)

9. Anhang

Die Berechnung der durch den Einsatz der Isotopen ^{13}C und ^{15}N bedingten Bandenverschiebungen von NCO ist auf die Lösung einer Säkulargleichung zurückzuführen:

$$\det (\hat{G} \hat{F} - \eta \hat{I}) = 0 \quad 9.1$$

$\hat{I}$ = Einheitsmaterie

$$\eta = 0,588851 (\tilde{\nu}/1000)^2$$

Für $\hat{G}$ - und $\hat{F}$ -Materix soll für den Fall des Isocyanats gelten:

$$\hat{G} = \begin{pmatrix} \frac{1}{M_N} + \frac{1}{M_C} & -\frac{1}{M_C} \\ -\frac{1}{M_C} & \frac{1}{M_C} + \frac{1}{M_O} \end{pmatrix} \quad \hat{F} = \begin{pmatrix} F_{NC} & F_{NC,CO} \\ F_{NC,CO} & F_{CO} \end{pmatrix}$$

Aus den beiden Matrizen geht hervor, daß nur Streck-schwingungen berücksichtigt werden. Die Werte der $\hat{F}$ -Matrizelemente sind von D. Forster und H. Horrocks (105) übernommen worden ($F_{NC} = 14,435$; $F_{CO} = 12,61$, $F_{NC,CO} = 1,35$, Dimension = m dyne/Å).

Um die Wechselwirkung des NCO-Moleküls mit der Oberfläche in die Rechnung einzubeziehen, ist in der $\hat{G}$ -Matrize ein Faktor A folgendermaßen eingeführt:

$$\hat{G} = \begin{pmatrix} \frac{1}{M_N} \cdot A - \frac{1}{M_C} & -\frac{1}{M_C} \\ -\frac{1}{M_C} & \frac{1}{M_C} - \frac{1}{M_O} \end{pmatrix}$$

Der Wert des Faktors A ist so gewählt, daß beim Einsatz der Isotopen ^{12}C und ^{14}N die berechnete Bandenposition mit der experimentell gefundenen übereinstimmt. Bezüglich der Bande bei 2258 cm^{-1} nimmt A_1 den Wert 1,737 und bezüglich der Bande bei 2232 cm^{-1} den Wert (A_2) 1,6673 an.

Aus physikalischer Sicht ist es nicht zu verstehen, daß die beiden Werte von A_1 und A_2 größer 1 sind (steht im Widerspruch zu den Experimenten). Die Ursache ist sicherlich in der Übernahme der Kraftkonstantenwerte von Forster und Horrocks (105) begründet. Es soll nun gezeigt werden, daß sich eine Änderung der Kraftkonstanten δF auf den Masseneffekt A_1 (und A_2) auswirkt.

$$\left(\mu_{11}(A + \alpha) + \mu_{22} \right) F_{11} = (\mu_{11}A + \mu_{22})(F_{11} + \delta F_{11}) \quad 9.2$$

$(A + \alpha) = \tilde{A}$ repräsentiert den durch die Kraftkonstantenveränderung hervorgerufenen Masseneffekt.

Gleichung 9.2 wird ausmultipliziert und nach α aufgelöst:

$$\alpha = \frac{\delta F_{11}}{F_{11}} \left(A + \frac{\mu_{22}}{\mu_{11}} \right) \quad 9.3$$

Aus Gleichung 9.3 geht hervor, wie die Wahl der Kraftkonstanten den Wert von A_1 (und A_2) beeinflußt.

Ebenso ist die "mäßige" Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell gefundenen Wellenzahlen der Bandenlagen (Kap. 7.1) auf die Kraftkonstantenwerte zurückzuführen.

10. Literaturverzeichnis

- 1 M. Shelef und J.T. Kummer, Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.,
67, 74 (1971)
- 2 M. Shelef, Catalysis Rev., New York (1975)
- 3 E.R.S. Winter, J. Catal., 22, 158 (1971)
- 4 M.L. Unland, J. Phys. Chem., 77, 1952 (1973)
- 5 J.B. Peri, J. Phys. Chem., 78, 588 (1974)
- 6 F.G. Dwyer, Catal. Rev., 62, 261 (1972)
- 7 M. Shelef, K. Otto und H. Gandhi, J. Catal., 12, 361 (1968)
- 8 F. Solymosi und J. Sarkany, Surface Sci., 3, 68 (1979)
- 9 J.W. London und A.T. Bell, J. Catal., 31, 96 (1973)
- 10 R. Baker und R. Doerr, Ind. Eng. Chem. Process Des.
Develop., 4, 189 (1965)
- 11 R.J. Ayen und J. Ng, Air Water Pollut., 10, 1 (1966)
- 12 E.L. Force und R.J. Ayen, Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.,
68, Nr. 126 (1973)
- 13 H.S. Gandhi und M. Shelef, J. Catal., 28, 1 (1973)
- 14 R.B. Friedman, J.J. Freeman und F.W. Lytle, J. Catal., 55,
10 (1978)
- 15 A. Wolberg und J.F. Roth, J. Catal., 15, 250 (1969)
- 16 P.A. Berger und J.F. Roth, J. Phys. Chem., 71, 4307 (1967)
- 17 H. Lumbeck und J. Voigtländer, J. Catal., 13, 117 (1969)
- 18 E.S. Sbenzizki, B.N. Vorobjev und G.S. Talipov,
Kinetika i Kataliz, 18, 201 (1977)
- 19 A. Wolberg, J.L. Oglivie und J.F. Roth, J. Catal., 19, 86
(1970)
- 20 M. Barber, P.K. Sharpe und J.C. Vickerman, J. Catal., 41,
240 (1976)
- 21 M. Shelef, M.A.Z. Wheeler und H.C. Yao, Surface Sci.,
47, 697 (1975)

- 22 M.LoJacono und M. Schiavello, in "Preparation of Catalysts",
B. Delmon, P.A. Jacobs und G. Poncelet, Ed. Elsevier,
Amsterdam 1976, S. 473
- 23 J. Blanco, pers. Mitteilung
- 24 R. Hierl, pers. Mitteilung
- 25 S.P. Wolsky und C.H. Secoy, J. Phys. Chem., 69, 151 (1965)
- 26 J.M. Holmes, in "The Solid-Gas Interface", Vol. 1 und 2,
Ed. E.A. Flood (M. Dekker In., New York, 1967)
- 27 B. Stübner, Dissertation, München (1978)
- 28 W. Kremser, Diplomarbeit, München (1976)
- 29 T. Gast, Z. angew. Phys., 8, 167 (1956)
- 30 J.H. de Boer und S. Kruyer, Trans. Faraday Soc., 54, 540
(1958)
- 31 S.J. Gregg und K.S.W. Sing, "Adsorption, Surfacearea
und Porosity", Academic Press, London und New York (1967)
- 32 P.H. Emmett und S. Brunauer, J. Am. Chem. Soc., 59,
1553 (1937)
- 33 J.H. de Boer, " The Dynamical Character of Adsorption",
Clarendon Press, Oxford (1953)
- 34 S. Brunauer, P.H. Emmett und E. Teller, J. Am. Chem. Soc.,
60, 303 (1938)
- 35 G. Ertl, R. Hierl, H. Knözinger, N. Thiele und H.P. Urbach,
Appl. Spectrosc., in Druck
- 36 J. Abart, Diplomarbeit, München (1976)
- 37 B.N. Figgis et al., J. Chem. Soc., (1958), 4190
- 38 A. Weiss, Magnetochemie, Verlag Chemie, 1973
- 39 W. Selwood, Magnetochemistry, Interscience Pub., 1956
- 40 L. Bates, Modern Magnetism, Cambridge Univ. Press., 1961
- 41 M. LoJacono, M. Schiavello und A. Cimino, J. Phys. Chem.,
75, 1044 (1971)
- 42 P.W. Selwood und N.S. Dallas, J. Am. Chem. Soc., 70,
2145 (1948)

- 43 P.E. Jacobson und P.W. Selwood, J. Am. Chem. Soc.,
76, 2641 (1954)
- 44 G. Kortüm, " Reflexionsspektroskopie", Springer, 1969
- 45 W.W. Wendlandt, "Modern Aspects of Reflectance
Spectroscopy", Plenum Press (1968)
- 46 K. Klier, Catalysis Rev.,1, 207 (1968)
- 47 A.B.P. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy",
Elsevier Pub. Comp. (1968)
- 48 D. Reinen, C. Friebel und D. Grimm, Z. Naturforsch.
24a, 1518 (1969)
- 49 C.R. Hare und C.J. Ballhausen, J. Chem. Phys.,40, 788
und 792 (1964)
- 50 J.T. Summers und T.W. Lapp, Inorg. Chem.,1, 401 (1962)
- 51 D. Reinen, "Structure and Bonding",7, 114 (1970)
- 52 D. Reinen, Z. Anorg. Allgem. Chem.,327, 238 (1964)
- 53 D. Schmitz-Du Mont, O.A. Lule und D. Reinen, Ber.
Bunsenges. Phys. Chem.,69, 76 (1965)
- 54 T. Sakurai, M. Ishigame und H. Arashi, J. Chem. Phys.,
50, 3241 (1969)
- 55 J.J. Freeman und R.M. Friedman, J. Chem. Soc., Faraday I,
74, 758 (1978)
- 56 N.E. Sharpless und D.A. Gregory, Appl. Spectrosc.,17,
47 (1963)
- 57 J. Bonhomme, Spectrochim. Acta,7, 32 (1955)
- 58 G. Duyckaerts, Spectrochim. Acta,7, 25 (1955)
- 59 H. Knözinger, Acta Cient. Venezolana,24, Supl. 2
(1973), S. 76
- 60 H. Knözinger, H. Stolz, H. Bühl, G. Clement und W. Meye,
Chemie-Ingenieur-Technik,42, 548 (1970)
- 61 B. Stübner, Dissertation, München (1978)

- 62 E.A. Schatz, "Reflatanze Variables of Compacted Powders",
Proc. A.C.S. Symposium of Reflectance Spectroscopy 1967
- 63 E.A. Schatz, J. Opt. Soc. Am., 56, 389 (1966)
- 64 W. Stählin, Dissertation, München (1976)
- 65 D.S. Maciver, H.H. Tobin und R.R. Barth, J. Catal., 2,
485 (1963)
- 66 J.B. Peri, J. Phys. Chem., 69, 211 (1965)
- 67 B.A. Hendriksen, D.R. Pearce und R. Rudham, J. Catal., 24,
82 (1972)
- 68 T. Morimoto, K. Shiomi und H. Tanaka, Bull. Chem. Soc.
Jpn., 37, 392 (1964)
- 69 R.G. Haldeman und P.H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., 78,
2917 (1956)
- 70 S.G. Hindin und S.W. Weller, Adv. Catal., 9, 70 (1957)
- 71 H. Kloosterziel, in "Chemisorption" (W.E. Garner, ed.),
Butterworth, London (1957), S. 76
- 72 W. Stählin und H. Knözinger, unveröffentlicht
- 73 H. Knözinger und B. Stübner, J. Phys. Chem., 82, 1526
(1978)
- 74 C. Morterra, A. Zecchina, S. Caluccia und A. Chiorino,
J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 73, 1544 (1977)
- 75 N.D. Parkyns, J. Phys. Chem., 75, 526 (1971)
- 76 G. Della Gatta, B. Fubini, G. Ghiotti und C. Morterra,
J. Catal., 43, 90 (1976)
- 77 J.J.F. Scholten, P. Mars, P.G. Menon und R. van Harde-
veld, Proc. 3. Internat. Conf. Catalysis, Amsterdam
(1964), North Holland Pub. Comp. (1965), S. 881
- 78 M.V. Mathieu, Zitat 77, S. 896
- 79 N.D. Parkyns, J. Chem. Soc. A, 1967, 1910
- 80 L.H. Little und C.H. Amberg, Can. J. Chem., 40, 1997 (1962)
- 81 P. Fink, Z. Chem., 7, 324 (1967)

- 82 N.D. Parkyns, J. Chem. Soc. A, 1969, 410
- 83 D.G. Rea und R.H. Linquist, Vortrag auf September Meeting of the Am. Chem. Soc., 1959
- 84 J.B. Peri, J. Phys. Chem., 70, 3168 (1966)
- 85 K. Nakomoto, "IR Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley, New York (1963)
- 86 E. Borello, G. Della Gatta, B. Fubini, C. Morterra und G. Venturello, J. Catal., 35, 1 (1974)
- 87 J.B. Peri, J. Phys. Chem., 72, 2917 (1968)
- 88 Y. Morikawa und J. Amenomiya, J. Catal., 54, 281 (1978)
- 89 E. Borello, A. Cimino, G. Ghiotti, M. LoJacono, M. Schiavello und A. Zecchina, Discuss. Faraday Soc., 52, 149 (1971)
- 90 C.E. O' Neil und D.Y.C. Yates, J. Phys. Chem., 65, 901 1961
- 91 S.W. Weller und A.A. Montagna, J. Catal., 21, 303 (1971)
- 92 J. Amenomiya, Y. Morikawa und G. Pleizier, J. Catal., 46, 431 (1977)
- 93 J.B. Peri, J. Phys. Chem., 69, 220 (1965)
- 94 E.R.S. Winter, J. Catal., 22, 158 (1971)
- 95 A. Amirnazmi, J. Benson und J. Boudart, J. Catal., 30, 55 (1973)
- 96 N.D. Parkyns, Proc. 5th Intern. Congress Catalysis, Palm Beach (1972), North Holland Publ. Comp., 1973, S. 255
- 97 B.O. Field und C.J. Hardy, Quart. Rev. Chem. Soc., 18, 361 (1964)
- 98 H. Arai und H. Tominaga, J. Catal., 43, 131 (1976)
- 99 E.D. Pierron und J.F. Roth, J. Catal., 9, 38 (1967)
- 100 J.C. Summers und R.L. Klimisch, Proc. Int. Congr. Catal., 5th, Palm Beach, 1972, 1, 293 (1973)

- 101 A. Navrotsky und O.J. Kleppa, J. Inorg. Nucl. Chem.,
30, 479 (1968)
- 102 J.D. Tretjakow und H. Schmalried, Ber. Bunsenges.,
69, 397 (1965)
- 103 J.A. Hedvall und J. Heuberger, Z. Anorg.,116, 137 (1921)
- 104 MTP Intern. Rev. Science, Inorg. Chem., Series Two,
H.J. Emelevs, Butterworth London (1974), S. 48
- 105 D. Forster und DEW Horrocks, Jr., Inorg. Chem.,6,
339 (1967)
- 106 K.T. Jacob und C.B. Alcock, J. Amer. Ceram. Soc.,
58, 192 (1975)
- 107 A. Navrotsky und O.J. Kleppa, J. Inorg. Nucl. Chem.,
29, 2089 (1967)
- 108 M. Shelef, M.A.Z. Wheeler und H.C. Yao, Surface Sci.,
47, 697 (1975)
- 109 H. Knözinger und P. Ratnasamy, Catal. Rev.,17(1),
31 (1978)
- 110 K.S. Kim, J. El. Spectr. Rel. Phen.,3, 217 (1974)
- 111 A. Rosencwaig und G.K. Wertheim, J. El. Spectr. Rel.
Phen. ,1, 493 (1972/73)
- 112 R.A. Gardner und R.H. Petrucci, J. Am. Chem. Soc.,
82, 5051 (1960)
- 113 C.R.H. Wright und A.P. Luff, J. Chem. Soc.,33, 504(1878)
- 114 G. Tamann und C.F. Marais, Z. Anorg. Chem.,135 (1929)
- 115 A. Juliard, Bl. Soc. Chim. Belg.,41, 138 (1932)
- 116 A. Götz, Dissertation, Darmstadt (1931), S. 15
- 117 A.W. Smith und J.M. Quets, J. Catal.,4, 163 (1965)
- 118 N.N. Kavtaradze und P.N. Sakolova, Russ. J. Phys.
Chem.,44, 603 (1970)
- 119 W. Müller, Poggendorff's Ann.,136 (1869), 51/65,57

- 120 E.P. Tatievskaja und G.I. Cufarov, Jzv. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Techn. (1946), 1005
- 121 T. Takeuchi, O. Takayasu und S. Tanada, J. Catal., 54, 197 (1978)
- 122 H.H. Voge und L.T. Atkins, J. Catal., 1, 171 (1962)
- 123 G. Haase, P. Royen, E. Korinth und R. Louis, Angew. Chem., 69, 778 (1957)
- 124 J. Pritchard, T. Catterick und R.K. Gupta, Surface Sci., 53, 1 (1975)
- 125 H.G. Tomkins und R.G. Greenler, Surface Sci., 28, 194 (1971)
- 126 J. Pritchard und L.M. Sims, Trans. Faraday Soc., 66, 427 (1970)
- 127 H. Wieder und R.V. Czanderna, J. Phys. Chem., 66, 816 (1962)
- 128 G. Garnaud, Oxidation Metals, 11, 127 (1977)
- 129 H.A. Pearce, Ph.D. Thesis, Uni. of East Anglia, Norwich, England (1974)
- 130 M. Moskovits und J.E. Hulse, Surface Sci., 61, 302 (1976) und J. Phys. Chem., 81, 2004 (1977)
- 131 F.S. Stone und R.J.D. Tilley, "Reactivity of Solids", Elsevier Publ. Comp. (1965), S. 583
- 132 A.N. Terenin und L.M. Roev, Acte 2. Congres International Catalyse, Vol. 2, S. 2183, Technip, Paris (1961)
- 133 P.A. Zhadan, G.K. Boreskov, W.F. Egelhoff, Jr. und W.H. Weinberg, J. Catal., 45, 281 (1976)
- 134 R. Ku, N.A. Gjostein und H.P. Bonzel, Surface Sci., 64, 465 (1977)
- 135 J.W. London und A.T. Bell, J. Catal., 31, 32 (1973)
- 136 K.T. Ng und D.M. Hercules, J. Phys. Chem., 80, 2094 (1976)
- 137 H. Schmalzried, Z. Phys. Chem. (Frankf.), 25, 178 (1960)

- 138 S. Smart, Phys. Rev.,94, 847 (1954)
- 139 S. Greenwald, S.J. Pickart und F.H. Grannis, J. Chem. Phys.,22, 1597 (1957)
- 140 F.C. Romeijn, Philips Research Repts.,8, 321 (1953)
- 141 H.S. Gandhi und M. Shelef, J. Catal.,24, 241 (1972)
- 142 P.C. Gravelle, S.J. Teichner, Adv. Catal.,20, 167 (1969)
- 143 P. Politzer, S.D. Kasten, Surface Sci.,36, 186 (1973)
- 144 R.P. Eischens, S.A. Francis und W.A. Pliskin, J. Phys. Chem.,60, 194 (1956)
- 145 H. Adkins und W.A. Lalier, J. Am. Chem. Soc.,46, 2291 (1924)
- 146 A. Juliard, R. Rayet und A. Lude, Disc. Faraday Soc., 4, 193 (1948)
- 147 G. Gallo und M. Delguerra, Ann. CHim. (Rome),41 (1951), 51/60, 59
- 148 A. Roman und B. Delmon, J. Catal.,30, 333 (1973)
- 149 S.B. Senderens und J. Aboulenc, Bull. Soc. Chim. France (4),11, 641 (1912)
- 150 V.C.F. Holm und A. Clark, J. Catal.,11, 305 (1968)
- 151 M. Primet, J.A. Dalmon und G.A. Martin, J. Catal., 46, 25 (1977)
- 152 K. Sakurai, Y. Okamoto, T. Imanaka und S. Teranashi, Bull. Chem. Soc. Jpn.,49, 1732 (1976)
- 153 M. Courtois und S.J. Teichner, J. Catal.,1, 121 (1962)
- 154 A. Alexeyev und A. Terenin, J. Catal.,4, 440 (1965)
- 155 C.W. Garland, J. Phys. Chem.,63, 1423 (1959)
- 156 R.P. Eischens und W.A. Pliskin, Adv. Catal.,9, 662 (1957), und 10, 2 (1958)
- 157 H.L. Pickering und H.C. Eckstrom, J. Phys. Chem.,63, 512 (1959)

- 158 M.L. Roev und A.V. Alekseev, in "Elementary Photo-processes in Molekules", B.S. Neporent, Ed., Engl. translation, Consultants Bureau, New York (1968), S. 260
- 159 G. Blyholder und M.C. Allen, J. Phys. Chem., 69, 3998 (1965)
- 160 B.A. Morrow und L.E. Moran, J. Phys. Chem., 81, 2667 (1977)
- 161 K. Nakonishi, "Infrared Absorption Spectroscopy", Holden-Day, Inc., San Francisco (1962)
- 162 L.J. Bellamy, "Infrared Spectra of Complex Molecules", Methuen and Co. Ltd., London (1958)
- 163 R.P. Eischens, Z. Elektro. Chem., 60, 782 (1956)
- 164 H. Hobert, Z. Chem., 6, 73 (1966)
- 165 G. Ertl und J. Küppers, J. Vac. Sci. Technol., 9, 829 (1972)
- 166 D.A. Cadenhead und N.J. Wagner, J. Catal., 27, 479 (1972)
- 167 W.M.H. Sachtler, G.J.H. Dorgelo, R. Jongepier, in "Proc. Intern. Symposium Basic Problems in Thin Film Physics", Clausthal-Göttingen (1965), S. 218
- 168 K.Y. Yu, D.T. Ling und W.E. Spicer, J. Catal., 44, 373 (1976)
- 169 J.C.M. Harberts, A.F. Bourgonje, J.J. Stephan und V. Ponec, J. Catal., 47, 92 (1977)
- 170 Y. Soma- Noto und W.M.H. Sachtler, J. Catal., 34, 162 (1974)
- 171 J.A. Dalmon, M. Primet, G.A. Martin B. Imelik, Surface Sci., 50, 95 (1975)
- 172 M.L. Unland, J. Catal., 31, 459 (1973)
- 173 F. Solymosi, L. Völgyesi und J. Sarkany, J. Catal., 54, 336 (1978)

- 174 R.A. Dalla Betta und M. Shelef, J. Mol. Catal.,1, 431 (1975)
- 175 G. El Shobaky, P.C. Gravelle und S.J. Teichner, J. Catal.,14, 4 (1969)
- 176 M.F. Brown und R.D. Gonzalez, J. Catal.,44, 477 (1976)
- 177 F. Soymosi und J. Rasko, J. Catal.,49, 240 (1977)
- 178 M.L. Unland, J. Phys. Chem.,79, 610 (1975)
- 179 H. Knözinger, H. Krietenbrink, H.D. Müller und W. Schulz, Proc. 6th Intern. Congress Catalysis, 1976, The Chemical Society, 1977, S. 183
- 180 M. Shelef und K. Otto, J. Catal.,10, 408 (1968)
- 181 H.C. Yao und M. Shelef, J. Catal.,31, 377 (1973)
- 182 M. Schiavello, M. LoJacono und A. Cimino, J. Phys. Chem.,75, 1051 (1971)
- 183 A. Cimino und M. Schiavello, J. Catal.,20, 202 (1971)

Lebenslauf

- 20.12. 1950 geboren in Frankfurt/M. als Sohn von Dr. H. Urbach und seiner Ehefrau, geborene Wiegand
- 1958 - 1962 Besuch der Volksschule in Frankfurt/M. und Ludwigshafen/R.
- 1962 - 1970 Besuch des Gymnasiums Gernsheim in Gernsheim/R., Abschluß der Allgemeinen Hochschulreife am 19.6. 1970
- 1971 Immatrikulation an der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt/M.
- 11.4. 1974 Vorprüfung in Chemie und Physik
- 9.6. 1976 Examen in Chemie und Physik
- 15.10 1976 Beginn der Doktorarbeit am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München

